Die Gleichgewichtsverhältnisse bei der Wassergasreaktion im Temperaturbereich von 300–1000°

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Gotthard Köhler

aus Michelsdorf, Kreis Schweidnitz

Referent: Professor Dr. B. Neumann

Korreferent: Professor Dr. A. Eucken

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Dezember 1927

Erscheint auch in der
„Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie“ 1928
Heft 5

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsübersicht.

Seite

Bisherige Arbeiten 2

Experimenteller Teil 4

Versuchsanordnung und -ausführung 4

Versuchsergebnisse 8

Besprechung der Versuchsergebnisse 10

Rechnerischer Teil 11

Aufstellung eines neuen Ausdrucks für die Reaktionsisochore . . . 11

Vergleich der aus den experimentell gefundenen Werten abgeleiteten Integrationskonstanten mit den chemischen Konstanten der Dampfdruckformel 15

Berechnung der Konstanten der Wassergasreaktion durch Kombination der homogenen CO_2- und H_2O-Dissoziationsgleichgewichte . . . 16

Vergleich der experimentell gefundenen Werte des Wassergasgleichgewichtes mit den Werten, die sich aus den heterogenen Gleichgewichten Fe-O-C und Fe-O-H ergeben 16

Praktisches Beispiel für die Anwendung der Gleichgewichtskonstanten 20

Zusammenfassung 20

Das Wassergas hat in den letzten eineinhalb Jahrzehnten für die chemische Industrie eine immer größere Bedeutung erlangt, indem es unmittelbar mit Hilfe von Katalysatoren zum Aufbau organischer Verbindungen, Methanol, Synthol, oder zur Darstellung der für die verschiedensten Zwecke benötigten gewaltigen Wasserstoffmengen als Ausgangsmaterial dient.

In Anbetracht der Wichtigkeit einer billigen Wasserstoffherstellung enthält die Patentliteratur besonders seit 1912 eine ganze Reihe von Vorschlägen für neue oder verbesserte Prozesse und Apparate zur Gewinnung des Gases in großem Maßstabe.

Besonders bekannt geworden ist das Verfahren der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, bei dem Wassergas und Wasserdampf gemischt bei 400 bis 600° über Kontaktmassen geleitet werden, wobei Kohlenoxyd und Dampf sich in äquivalente Mengen von Kohlensäure und Wasserstoff umsetzen, gemäß der Gleichung:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 .$$

Aus dem Endgas werden nach Kondensation des Dampfes Kohlensäure und Kohlenoxyd durch Druckwaschung mit Wasser, bzw. Kuprosalzlösung entfernt.

Das Wassergasgleichgewicht:

$$CO + H_2O \lesseqgtr CO_2 + H_2 + 10090 \text{ cal}$$

bildet für die Ausführung des Verfahrens in der Technik die theoretische Grundlage. Ein Mol umgesetztes Kohlenoxyd liefert bei 400 bis 600° etwa 10000 cal, so daß es durch geeignete Anwendung von Wärmeaustauschern ermöglicht wird, daß die Temperatur, unter der die Reaktion noch rasch genug bis zur Einstellung des Gleichgewichts vor sich geht, erhalten bleibt und auf diese Weise das System keiner äußeren Erwärmung bedarf, wodurch das Verfahren sehr ökonomisch arbeitet. Der Anteil an Kohlenoxyd, der nach der katalytischen Behandlung des Wassergases noch im Endgas verbleibt, ist abhängig von den Konzentrationen der anderen Reaktionsteilnehmer und der für das System charakteristischen, mit der Temperatur variablen Gleichgewichtskonstanten

$$K_c = \frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]} .$$

Bisherige Arbeiten.

Obwohl der katalytische Wassergasprozeß in der Technik eine so große Rolle spielt, sind experimentelle Daten der Gleichgewichtskonstanten bei niedrigen Temperaturen, wie sie für das angeführte Verfahren in Betracht kommen, in der Literatur nur spärlich vorhanden, während bei hohen Temperaturen über 1000° eine ganze Reihe von Untersuchungen vorliegt.

Die ersten Vorversuche stammen von Bunsen[1]) und E. v. Meyer[2]). Unter Zugrundelegung des Massenwirkungsgesetzes folgten später sehr exakte Versuche von Horstmann[3]), dessen Beobachtungen Hoitsema[4]) und Luggin[5]) zu einer rechnerischen Bearbeitung benutzten. Der letztere fand die von ihm aus jenen Daten aufgestellte Reaktionsisochore auch an Ergebnissen von Harries[6]) bestätigt. Weiterhin hat O. Hahn[7]) eingehende Untersuchungen über das Wassergasgleichgewicht angestellt. Er arbeitete nach der Durchströmungsmethode mit Platin als Katalysator bei 700 bis 1400°, wobei das Gleichgewicht sowohl von der Kohlensäure- als auch von der Kohlenoxyd-Seite eingestellt wurde. Die gefundenen Werte für die Konstante K sind in der folgenden Tabelle 1 eingetragen.

In der zweiten und dritten Spalte sind die experimentell bestimmten Konstanten, die sich mit Kohlensäure und Wasserstoff bzw. Kohlenoxyd und Wasserdampf als Ausgangsgas ergeben, ein-

---

[1]) Liebig Ann. **85**, 137 (1853).
[2]) Journ. prakt. Chem. **10**, 273 (1874).
[3]) Liebig Ann. **190**, 228 (1877).
[4]) Ztschr. physikal. Chem. **25**, 690 (1898).
[5]) Journ. f. Gasbel. **41**, 712 (1898).
[6]) Journ. f. Gasbel. **37**, 82 (1894).
[7]) Ztschr. phsyikal. Chem. **42**, 705; **44**, 513; **46**, 735.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6
Temp.	K (beob.)			K (ber.)	aus C
	a	b	Mittel	= 2,5084	= 2,4943
686	0,534	—	—	0,522	0,505
786	0,872	0,808	0,840	0,851	0,790
886	1,208	1,186	1,197	1,170	1,133
986	1,596	1,545	1,571	(1,570)	1,520
1005	1,62	—	—	1,650	1,597
1086	—	1,956	—	2,002	1,938
1205	2,126	—	—	2,538	2,457
1405	2,49	—	—	3,433	3,320

getragen. Man macht die Beobachtung, daß die letzteren sämtlich etwas kleiner sind, eine Tatsache, auf die später bei der Diskussion der eigenen Versuche zurückzukommen ist. Die berechneten K-Werte in der letzten Vertikalreihe sind mit einer von Luggin aufgestellten Formel ermittelt unter Einführung der Briggschen Logarithmen:

$$\lg K = -\frac{2232}{T} - 0{,}08463 \lg T - 0{,}0002203\,T + 2{,}4943.$$

In der vorletzten Spalte sind die Konstanten mit demselben Ausdruck, aber unter Verwendung einer anderen Integrationskonstanten berechnet ($C = 2{,}5084$), indem zur Bestimmung der letzteren für $T = 1259^0$ $K = 1{,}570$ eingesetzt wurde. Die beobachteten Gleichgewichtskonstanten stimmen bis auf die bei 1205^0 und 1405^0 mit den nach beiden Formeln berechneten gut überein.

Auf einem anderen Wege als die bisherigen Forscher suchten Haber und seine Mitarbeiter[1]) der experimentellen Bestimmung des Wassergasgleichgewichts beizukommen, indem sie den inneren und äußeren Verbrennungskegel einer Bunsenflamme nach einem von Teclu[2]) angegebenen Kunstgriff trennten. Die zahlreichen Untersuchungen zeigen, daß in der unteren Verbrennungszone das Wassergasgleichgewicht fast momentan erreicht wird und sich beim Austritt aus derselben nicht merklich ändert. Die Versuche geben Aufschluß über die Verschiebung des Gleichgewichts und die Zahlenwerte von K bei den hohen Temperaturen der Bunsenflamme. Pier[1]) versuchte das Gleichgewicht nach der Explosionsmethode zu bestimmen; aber die erhaltenen Zahlen gestatteten nicht, die Konstanten zu berechnen, da der bei der Explosion auftretende Druckwert einer viel tieferen Temperatur entsprach. Später hatte Engels[2]) im Anschluß an Versuche über die Wasserstoffgewinnung aus Kohlenoxyd und Kalkhydrat das Wassergasgleichgewicht mit Eisenoxyd als Katalysator nach der Durchströmungsmethode erneut untersucht, und zwar zwischen 400^0 und 900^0. In den folgenden beiden Tabellen 2a und 2b sind die von ihm beobachteten und berechneten K-Werte eingetragen; die letzteren sind nach einer von Haber aufgestellten Gleichung ermittelt:

$$\lg K = -\frac{2170}{T} + 0{,}979 \lg T - \frac{1{,}082}{10^3} T + \frac{1{,}734}{10^7} T^2 - 0{,}02858.$$

Zur Berechnung dieses Ausdrucks für die Reaktionsisochore diente die Berthelotsche Angabe, wonach die Wärmetönung bei 18^0 für ($CO + H_2O = CO_2 + H_2$) 10100 cal beträgt. Für die Veränderlichkeit der Wärmetönung mit der Temperatur wurden die von Henning und Holborn[3]) angegebenen Werte für die spezifischen Wärmen benutzt. Zur Berechnung der Integrationskonstanten C diente $K = 1{,}57$ für $T = 1259^0$ nach den Versuchen von Hahn.

Tabelle 2a.

Bestimmung des Gleichgewichts, ausgehend von Kohlenoxyd und Wasserdampf.

Nr. des Versuches	Geschwindigkeit des Gasstromes	Temperatur	Wasser entstanden aus Wasserdampf	Kohlenoxyd entstanden aus Kohlendioxyd	Wasser entstanden aus Wasserstoff	Kohlendioxyd entstanden aus Kohlenoxyd	Gleichgewichtskonstante	
							gefunden	berechnet
	ccm/Min.	°C	g	g	g	g		
1	1,78	399	0,0190	0,0535	0,05795	0,17905	0,09797	0,08065
2	1,79	438	0,0097	0,0768	0,0628	0,0979	0,1213	0,10705
3	1,52	486	0,0096	0,06205	0,04275	0,0774	0,1800	0,16243
4	2,64	555	0,0209	0,1188	0,0620	0,14565	0,2750	0,26934
5	5,89	596	0,0646	0,2915	0,1434	0,3585	0,3663	0,34861
6	—	598	0,0242	0,1024	0,0499	0,1208	0,4111	0,35192
7	—	608	0,0301	0,12045	0,0579	0,1782	0,3515	0,37416
8	1,49	608	0,0224	0,0898	0,0422	0,1037	0,4597	0,37416
9	1,95	614	0,0352	0,1103	0,0582	0,1532	0,4355	0,38691
10	1,85	719	0,0273	0,1143	0,0425	0,1062	0,6907	0,65282
11	17,0	771	0,0251	0,06675	0,0223	0,0848	0,8860	0,60814
12	9,60	773	0,0225	0,0810	0,02525	0,0835	0,8644	0,81490
13	4,80	817	0,06515	0,0709	0,0237	0,1830	1,065	0,9548
14	2,07	823	0,0246	0,0613	0,01825	0,0784	1,054	0,97680
15	7,98	900	0,1223	0,0574	0,0255	0,2084	1,321	1,24655

[1]) Ztschr. anorgan. u. allg. Chem. **38**, 5 (1904).
[2]) Journ. prakt. Chem. **44**, 246.
[1]) Ztschr. Elektrochem. **16**, 897.
[2]) Dissertation, Karlsruhe. 1911.
[3]) Ann. Physik 5, **23**, 809.

Tabelle 2b.

Bestimmung des Gleichgewichts, ausgehend von Kohlensäure und Wasserstoff.

Nr. des Versuches	Geschwindigkeit des Gasstromes	Temperatur	Wasser entstanden aus Wasserdampf	Kohlendioxyd entstanden aus Kohlenoxyd	Wasser entstanden aus Wasserstoff	Kohlendioxyd entstanden aus Kohlenoxyd	Gleichgewichtskonstante gefunden	Gleichgewichtskonstante berechnet
	ccm/Min.	°C	g	g	g	g		
16	—	399	0,0195	0,0219	0,0386	0,2267	0,0488	0,08065
17	1,52	460	9,0220	0,0301	0,0281	0,1916	0,1230	0,13059
18	2,92	492	0,0468	0,1087	0,0640	0,3671	0,2165	0,17055
19	—	506	0,0215	0,0362	0,0258	0,1432	0,2107	0,19014
20	1,73	553	0,0157	0,0448	0,0203	0,1245	0,2783	0,26585
21	0,77	554	0,0102	0,0284	0,0113	0,0857	0,2991	0,2673
22	1,83	559	0,0254	0,0691	0,03015	0,1907	0,3052	0,27658
23	0,67	600	0,0175	0,0202	0,0129	0,0635	0,4315	0,35526
24	2,5	612	0,0492	0,1016	0,0410	0,2670	0,4566	0,3826
25	—	617	0,0381	0,0787	0,0318	0,2187	0,4311	0,39359
26	4,25	711	0,04885	0,1080	0,03095	0,2377	0,7171	0,63023
27	3,83	727	0,04585	0,1067	0,0300	0,2327	0,7008	0,67633
28	4,01	821	0,0546	0,0770	0,0185	0,2265	1,003	0,97020
29	4,25	824	0,0565	0,0807	0,0186	0,2368	1,035	0,97800
30	6,04	900	0,0720	0,0688	0,0149	0,2523	1,318	1,24655
31	6,01	910	0,0504	0,0437	0,0099	0,1667	1,335	1,2825

Auf die Befunde von Engels werden wir später bei der Besprechung der eigenen Ergebnisse zurückkommen.

Shilling und Partington[1]) berechneten aus Daten über die spez. Wärmen der Gase die Reaktionsisochore und verglichen diese mit den experimentell gefundenen Gleichgewichtskonstanten. Sie wollten auf diese Weise die empirisch aufgestellten Formeln über die spez. Wärmen der Gase prüfen.

1926 erschien eine Arbeit von Evans and Newton[2]) über Katalysatoren zur Herstellung von Wasserstoff aus Wassergas; insbesondere wurden Eisen- und Kobaltoxyd mit und ohne aktivierende Zusätze ausprobiert.

Aus der angeführten Literatur ist zu ersehen, daß in dem für die Technik, speziell für den katalytischen Wassergasprozeß besonders wichtigen Temperaturgebiet nur Messungen von Engels vorliegen. Es wurde deshalb versucht, mit einer Kontaktsubstanz, die sich nach den Ergebnissen von Evans and Newton als besonders wirksam erwies, das Wassergasgleichgewicht neu zu bestimmen, und zwar in der Absicht, damit auch für niedrige Temperaturen experimentelle Werte zu finden, die bisher noch unsicher, die andererseits aber für technische Prozesse sehr erwünscht sind. Hiermit ließ sich der Verlauf der Kurve zwischen 300° und 1000° genügend sicherstellen. Anschließend hieran ist das Wassergasgleichgewicht auch noch in theoretischer Hinsicht eingehend behandelt worden.

Experimenteller Teil.

1. Versuchsanordnung.

Die Versuche wurden nach der bereits von Hahn und Engels angewendeten Durchströmungsmethode ausgeführt, indem die Anfangsgasgemische in verhältnismäßig schnellem Strom durch eine auf konstante Temperatur gehaltene Kontaktsubstanz geschickt wurden. Vor Beginn jedes Versuchs wurde durch mehrstündiges Darüberleiten der Katalysator bei der betreffenden Temperatur mit der Gasphase ins Gleichgewicht gesetzt. Um die Gewißheit zu haben, daß dasselbe zwischen den Reaktionsteilnehmern tatsächlich erreicht war, wurde die Strömungsgeschwindigkeit so weit herabgesetzt, bis keine Veränderung der Gaszusammensetzung mehr zu beobachten war. Das kam jedoch nur für niedrige Temperaturen unterhalb 500° in Betracht, da bei höheren Temperaturen die Gleichgewichtseinstellung sich in weiten Grenzen unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit erwies. Ferner wurde das Gleichgewicht von beiden Seiten einzustellen versucht, wobei sich bei denselben Temperaturen praktisch die gleichen Werte für die Konstante ergeben mußten.

Die Anordnung für die Versuche mit dem CO_2-H_2-Gemisch ist aus Fig. 1 ersichtlich, während für die Versuche mit dem CO-H_2O-Gemisch der rechts vom Ofen befindliche Teil durch die in Fig. 2 skizzierte Anordnung ersetzt wurde. Die Herstellung eines konstanten Gemisches von Kohlensäure und Wasserstoff geschah auf folgende Weise: In eine mit CO_2 von etwa 30 at Druck gefüllte Stahlflasche wurde mittels Umfüllbogens aus einer Wasserstofflasche so viel Gas in die CO_2-Bombe gedrückt, bis die gewünschte prozentuale Zusammensetzung ungefähr erreicht war, was am Inhaltsmesser zu beobachten war. Zur gleichmäßigen Durchmischung der Gase wurde die Bombe längere Zeit je 12 Stunden in horizontaler, vertikaler oder schräger Lage gehalten. Eine Änderung der Zusammensetzung des Gasgemisches durch Anwesenheit von flüssiger Kohlensäure war ausgeschlossen, weil dazu bei Zimmertemperatur ein Druck von etwa 58 at erforderlich ist, der auch nach Zugabe des Wasserstoffs nicht

[1]) J. Soc. Chem. Ind. **44**, 149, 242 (1925).
[2]) Ind. u. Eng. Chem. **18**, 513 (1926).

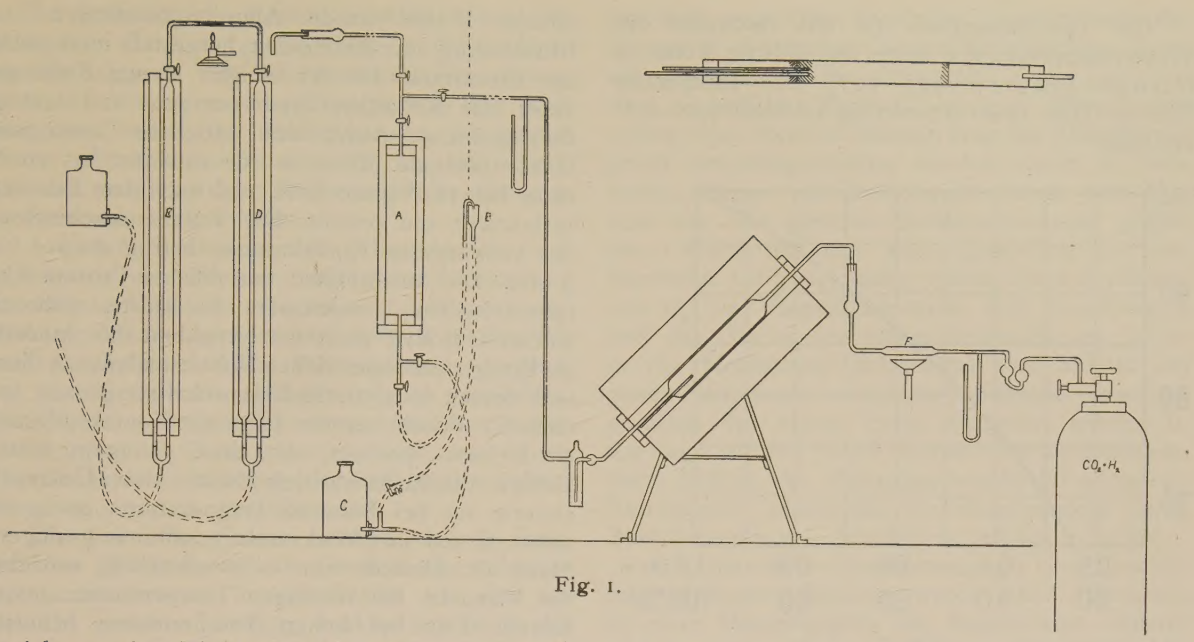

Fig. 1.

erreicht wurde. Die Analyse des elektrolytisch hergestellten Wasserstoffs ergab folgende Zusammensetzung: 99,1% H_2, 0,7% O_2 und 0,2% N_2. Die Kohlensäure war ebenfalls sehr rein: CO_2 99,1%, N_2 0,9%.

Um ein konstantes Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserdampf für die Einstellung des Gleichgewichts von der Gegenseite herzustellen, wurde in der Weise verfahren, daß Kohlenoxyd durch ein mit destilliertem Wasser zur Hälfte gefülltes Gefäß geleitet wurde, welches in einem Thermostaten auf bestimmte Temperatur gebracht war. Das Kohlenoxyd wurde einer Bombe entnommen und hatte folgende Zusammensetzung: 98,7% CO, 0,2% CO_2, 0,8% N_2, 0,3% CH_4. Beim Durchperlen durch das Wasser sättigte sich das Gas mit Dampf von bestimmtem Partialdruck und gelangte durch eine enge Kapillare von 1 mm ϕ aus dem Verdampfgefäß unmittelbar in den Ofen. Um eine Änderung der Mischung Kohlenoxyd-Wasserdampf infolge Kondensation des Dampfes zu verhindern, war außerdem noch der Teil des Reaktionsgefäßes vom Ofen bis zum Wasserdampfsättiger mit Asbestwolle umwickelt und wurde nötigenfalls erwärmt. In der folgenden Tabelle 3 sind in Spalte 1 die Temperaturen, in der zweiten die Sättigungsdrucke des Wasserdampfes in Millimetern angegeben. Dividiert man diese letzteren durch 760, so ergeben sich die in Spalte 3 stehenden jeweiligen Partialdrucke in Atmosphären.

In dem folgenden Kurvenbild (Fig. 3) sind diese Werte graphisch aufgetragen, so daß man für alle prozentualen Zusammensetzungen der Gasmischung

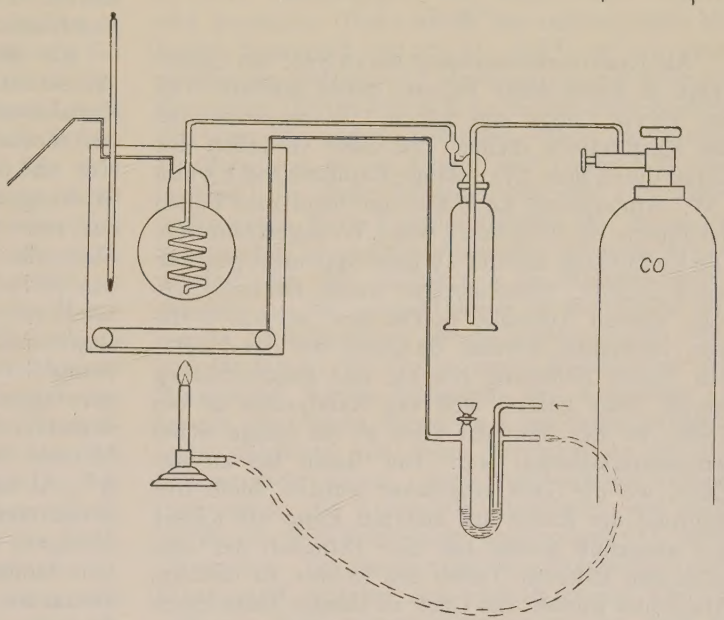

Fig. 2.

Tabelle 3.

Sättigungsdruck des Wasses von 65—100° C.

Temperatur °C	Sättigungsdruck mm Hg	Atmosphären
65	187,54	0,246
70	233,7	0,307
75	289,1	0,380
80	355,1	0,467
85	433,6	0,570
90	525,8	0,691
95	633,0	0,832
100	760,0	1,000

Kohlenoxyd-Dampf die hierzu nötigen Temperaturen des Heizbadwassers ablesen kann.

Der Thermoregulator für das Heizgefäß des Wasserdampfsättigers hatte die übliche Form (s. Ostwald-Luther, 1925, 117). Die Temperatur blieb mit Hilfe dieser Anordnung innerhalb 0,1—0,2° konstant.

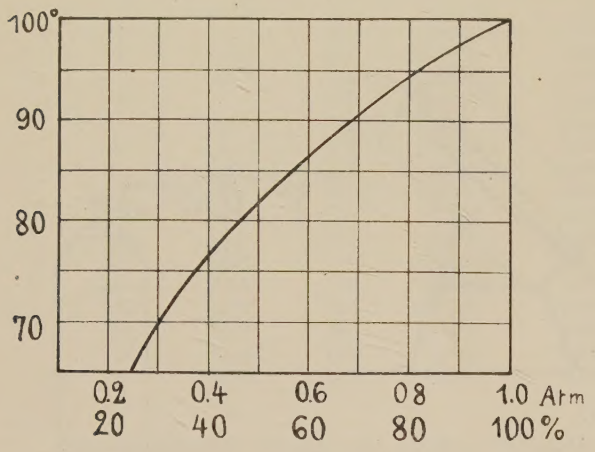

Fig. 3.

Als Reaktionsrohr diente bis zu 850° ein Quarzgefäß in Form einer Pipette, deren mittlerer Teil von 15 cm Länge und 2,9 cm l. W. zur Aufnahme des Katalysators diente. Die Gase verließen das Gefäß durch eine 15 cm lange Kapillare von 1,5 mm l. W. Am anderen Ende war zum bequemen Füllen der Pipette ein Rohr von 5 mm l. W. angeschmolzen. Die Verbindung mit der übrigen Apparatur geschah durch Schliffe. Oberhalb 850° mußte ein Porzellanrohr, dessen Ausmaße 60 cm bzw. 20 mm betrugen, verwendet werden, da Quarz bei der dauernden hohen Erhitzung brüchig und gasdurchlässig wurde. Hier befand sich der Katalysator an der Stelle, wo der Ofen auf etwa 20 cm Länge sicher temperaturkonstant war. Der Raum bis an das Ende, wo die Gase eingeleitet wurden, blieb frei, während der Raum am anderen Ende mit Kieselgur ausgefüllt wurde, um eine Diffusion der Gase nach den kälteren Teilen des Rohres zu hindern. Abgeleitet wurden die Gase in diesem Falle durch eine Porzellankapillare, wie sie als Schutzröhrchen für Thermoelemente Verwendung findet. Unmittelbar an der Mündung des Gasentbindungsrohres, die noch etwa 2 cm tief in die Kontaktschicht reichte, befand sich in einem Schutzrohr die Lötstelle des Thermoelementes, ebenso wie bei der Quarzpipette an der Stelle, wo das weite Rohr in die Kapillare überging.

Der zur Gleichgewichtseinstellung verwendete Kobaltkatalysator hatte auf Metall bezogen folgende Zusammensetzung: 94% Kobalt, 5% Aluminium, 1% Kalium und wurde nach der von Evans and Newton (l. c.) angeführten Methode hergestellt. Zunächst wurde aus siedendheißer, verdünnter Kobaltnitratlösung mit Kalilauge Kobalthydroxyd gefällt, der rosafarbene Niederschlag viermal mit heißem Wasser dekantiert und dann abfiltriert. Auf die gleiche Weise wurde Aluminiumhydroxyd aus Nitratlösung mit Ammoniak hergestellt und nachher zusammen mit der nötigen Menge Kalilauge unter das Kobalthydroxyd gemischt und tüchtig durchgeknetet, damit eine möglichst homogene Masse entstand. Diese wurde zunächst bei 100°, dann bei 160° getrocknet, und nach dem Erkalten zerbröckelt und gesiebt. Der Teilchendurchmesser der verwendeten Kontaktmasse betrug etwa 1 bis 2 mm. Die Anwesenheit von etlichen Prozent Aluminiumhydroxyd verbessert die Härte, während Kaliumhydroxyd nach den Angaben der Autoren als Erreger des eigentlichen Kobaltkatalysators dient und dessen katalytische Eigenschaften günstig beeinflußt. Frisch bereitet hatte die Kontaktsubstanz ein lockeres, poröses, aber doch genügend festes Gefüge, die Farbe war tiefschwarz. Beim Gebrauch sinterte sie bei höheren Temperaturen etwas zusammen und ihre Wirksamkeit nahm in geringem Maße ab. Deshalb war es zweckmäßig, zunächst die Versuche bei niedrigen Temperaturen auszuführen. Der bei hohen Temperaturen benutzte Katalysator sah metallisch grau aus.

Für die Versuche, die von einem Kohlenoxyd-Wasserdampfgemisch ausgingen, erwies sich der Kobaltkatalysator unterhalb 450° als ungeeignet, weil Methan im Endgas auftrat. Wie bereits Sabatier und Senderens[1]) fanden, ist die hydrierende Wirkung des Kobalts geringer als die des Nickels, das einen spezifischen Methankatalysator darstellt; Eisen, das dritte in der Untergruppe in der 8. Spalte des periodischen Systems, ist dagegen zur Methansynthese völlig ungeeignet. Deshalb wurde für die Bestimmung von K von der Kohlenoxyd-Wasserdampf-Seite aus ein Kontaktkörper hergestellt, der vorwiegend aus Eisenoxyd bestand. Er wurde in derselben Weise wie der Kobaltkatalysator aus dem Nitraten hergestellt und bestand aus: 94% Fe, 5% Al und 1% K. Die Nitrate wurden deshalb genommen, um die Anwesenheit von Schwefel oder Halogen, die den Katalysator in seiner Wirksamkeit lähmen, auszuschalten. Mit Hilfe des Eisenkontaktes gelang die annähernde Einstellung des Gleichgewichtes bis 362° herab. Bei 310° traten dagegen in geringer Menge Methan und höhere Kohlenwasserstoffe auf.

Zur Temperaturmessung diente ein Platin-Platinrhodium-Element von 43 cm Schenkellänge und 0,3 mm Dicke, dessen Temperaturkurve mit Hilfe der Fixpunkte von schmelzendem Blei, Kaliumnitrat, Zink, Antimon, Kochsalz und Silber bestimmt war. Im allgemeinen wurde bei den Versuchen der genauen Einstellung wegen die Temperatur immer so einreguliert, daß der Zeiger des Millivoltmeters auf einem Teilstrich der Skala stand, und nachträglich wurden erst die Korrekturen angebracht. Die Temperatur wurde mit einer Genauigkeit von ± 3° abgelesen.

[1]) Compt. rend. **134**, 514 u. 689.

Zur Erhitzung des Reaktionsgefäßes diente ein elektrischer Ofen von 43 cm Länge und 3 cm Heizrohrdurchmesser mit Chromnickeldrahtwicklung. Er wurde schräg unter 45^0 aufgestellt und nach dem Einschieben der Reaktionsrohre an beiden Enden mit Asbestwolle verstopft, um Luftzirkulation und damit größere Temperaturschwankungen im Heizraum zu vermeiden.

Aus dem Reaktionsgefäß gelangten die Gase zunächst in ein Chlorcalciumrohr zur Bestimmung des bei der Reaktion entstandenen bzw. noch verbliebenen Wasserdampfes und hierauf in eine Bürette A, die mit einem Wassermantel umgeben war, um Temperaturschwankungen zu verhindern. Die Bürette stand zur Erzielung eines konstanten Gasstromes an ihrem unteren Ende mit einem Überlauf B in Verbindung, der auf mechanischem Wege automatisch gesenkt wurde.

Die Vorrichtung dazu bestand einfach darin, daß das Überlaufgefäß als Gewicht einer Pendeluhr benutzt wurde. In dem Maße, wie sich das Gewicht abwärts bewegte, senkte sich auch der Meniskus in der Bürette *A*, indem Quecksilber in das Standgefäß *C* abtropfte. Durch Veränderung der Pendellänge von 6 cm bis 130 cm, sowie durch Verwendung zweier Büretten von verschiedener Länge und Weite konnte die Gasgeschwindigkeit in genügend weiten Grenzen variiert werden. Die eine Bürette für hohe Geschwindigkeit hatte eine Länge von 28 cm und 277,0 cm^3 Inhalt, die andere war 49 cm lang und hatte ein Volumen von 257,0 cm^3. War nach einem Teilversuch die Bürette mit Gas gefüllt, so wurde nach Ablesen des Überdruckes am Manometer Hahn H_1 geschlossen, das Gefäß *C* sowie der Überlauf *B* nach Schließen des Quetschhahnes bis zur oberen Kante von *A* gehoben und das Gas nach Öffnung von H_3 und H_4 in die Hempelbürette *D*, der Rest in ein zweites Vorratsgefäß übergeführt. Sobald das Quecksilber alles Gas bis zum Hahn H_2 verdrängt hatte, wurde dieser sowie H_4 geschlossen, das Gefäß *C* wieder auf den Tisch gestellt und eine neue Gasprobe entnommen.

Die Ausführung eines Versuchs gestaltete sich folgendermaßen: Bereits am Vortage wurde nach Beendigung des vorhergehenden Versuchs die Temperatur des Ofens ungefähr auf die gewünschte Höhe gebracht und über Nacht das Gasgemisch im langsamen Strome durch das Reaktionsgefäß und weiter unter Umgehung des Aspirators ins Freie geführt, damit die Kontaktsubstanz sich mit der Gasphase bei der betreffenden Temperatur ins Gleichgewicht setzen sollte. Am Morgen wurde dann die Temperatur genau einreguliert und konstant gehalten und von Zeit zu Zeit Probeversuche bei gleicher oder kleinerer Strömungsgeschwindigkeit ohne Bestimmung des Wasserdampfes gemacht, um zu sehen, ob sich die Gaszusammensetzung noch ändere. Wenn für längere Zeit befriedigende Konstanz der Werte eingetreten war, wurde an Stelle eines ungewogenen, nur zur Trockenhaltung der links vom Ofen liegenden Apparatur und der Bürette A dienendes Chlorcalciumröhrchen durch ein gewogenes Chlorcalciumrohr ersetzt und mit dem eigentlichen Versuch begonnen. Eine Stunde vorher war etwa 20 Minuten lang das Absorptionsgefäß zwischengeschaltet worden, damit es beim ersten Wägen und Zurückwägen nach dem Versuch mit Gas gleicher Zusammensetzung gefüllt war. Wenn das Gas alles Queckilber aus der Bürette A verdrängt hatte, wurde durch Schließen von H_1 der Versuch für kurze Zeit unterbrochen und das Gas in der vorher beschriebenen Weise in die Meßbürette übergeführt und alsbald ein neuer Teilversuch ausgeführt, während das Gasgemisch der ersten Probe analysiert wurde. In der Regel wurden 3 bis 6 solcher Proben genommen. Nach Schluß des Versuches wurde für sämtliche Teilversuche zusammen der Wasserdampf durch Zurückwiegen des Absorptionsgefäßes ermittelt.

Die quantitative Bestimmung der Gase geschah folgendermaßen: Zunächst wurde durch Absorption in einer Hempelpipette die Kohlensäure entfernt und bestimmt. Dann wurde ein ausreichendes Volumen Sauerstoff ($99{,}2\,\%\ O_2$, $0{,}8\,\%\ N_2$) in einer zweiten Hempelbürette *E* abgemessen und diese mit der ersten (*D*), in der sich die beiden übrigbleibenden Gase CO und H_2 befanden, durch eine Quarzkapillare von 10 cm Länge und 1 mm l. W verbunden[1]). In dieser befanden sich zwei 4 cm lange und 0,3 mm dicke Palladiumdrähte, die durch die Sparflamme eines Bunsenbrenners schwach erhitzt wurden. Bei der Ausführung der Analyse wurde das Gas aus der ersten Bürette in die zweite und wieder zurückgeleitet. Nach mehrmaligem Hin- und Herführen des Gases waren Kohlenoxyd und Wasserstoff restlos verbrannt, den Endpunkt erkannte man leicht daran, daß das Palladium nicht mehr aufglühte und keine Verringerung des Volumens mehr eintrat. Nach Ausgleich der Temperatur wurde die Kontraktion bestimmt und nachher die aus dem Kohlenoxyd entstandene CO_2 durch Absorption. Die Berechnung von Kohlenoxyd und Wasserstoff gestaltet sich einfach genug: Die absorbierte Kohlensäuremenge entspricht dem ursprünglichen Volumen Kohlenoxyd. Von der gesamten Kontraktion wurde zunächst die Hälfte der Absorption subtrahiert ($2\ CO + O_2 = 2\ CO_2$), und der Rest ergab mit $^2/_3$ multipliziert die Menge des vorhanden gewesenen Wasserstoffs ($2\ H_2 + O_2 = 2\ H_2O$).

$$CO + A;\ H_2 = (K - {}^1/_2\ A) \cdot {}^2/_3.$$

Zum besseren Temperaturausgleich und um Temperaturschwankungen zu verhindern, waren beide Büretten D und E mit Wassermänteln umgeben. Das machte, um genaues Ablesen zu ermöglichen, die Verwendung zweier Niveaugefäße

[1]) W. Steuer, Chemiker-Zeitung 49, 713 (1296).

notwendig, eines feststehenden Rohres, das sich mit innerhalb des Wassermantels unmittelbar an der Bürette befand, und einer beweglichen Niveauflasche. Als Sperrflüssigkeit diente konzentrierte Kochsalzlösung, um die Löslichkeit der Kohlensäure weitgehend herabzumindern. Bei tieferen Temperaturen etwa unterhalb 450° trat, wie bereits erwähnt, infolge ungeeigneter Kontaktsubstanz bei etlichen Fehlversuchen im Endgas Methan auf, das von dem erhitzten Palladium nur unvollkommen verbrannt wurde. In diesem Falle wurde CO durch ammoniakalische Kuprosalzlösung entfernt und bestimmt, der aus CH_4 und H_2 bestehende Rest mit Sauerstoff in einer Explosionspipette verbrannt. Diese Versuche sind jedoch nicht in die Tabellen aufgenommen worden.

Die Gleichgewichtskonstante läßt sich in einfacher Weise aus den Versuchsdaten berechnen. Die Gewichtszunahme des Calciumchloridrohres mit dem Faktor $\frac{22\,410}{18}$ multipliziert ergibt die Anzahl cm³ Wasserdampf, bezogen auf 0° 760 mm. Die Gesamtvolumina von CO_2, H_2 und CO, die während eines Versuches in die Bürette A gesaugt wurden, werden ebenfalls auf Normalbedingungen gebracht und mit dem Volumen Wasserdampf in die Gleichung $K = \frac{CO \cdot H_2O}{CO_2 \cdot H_2}$ eingesetzt. Allgemein schreibt man eine Reaktionsgleichung in der Richtung, daß die Wärmetönung ein positives Vorzeichen erhält, im vorliegenden Falle entsprechend:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 10\,090 \text{ cal.}$$

Bildet man nun den Ausdruck für das Massenwirkungsgesetz, indem das Produkt der Konzentrationen der linken Seite in dem Zähler, das der reagierenden Bestandteile der rechten Seite der Gleichung in den Nenner $-\frac{CO \cdot H_2O}{CO_2 \cdot H_2} = K -$ kommt, so nehmen bei dieser Schreibweise die Werte von K mit steigender Temperatur zu bzw. werden mit fallender Temperatur kleiner.

Da die Wassergasreaktion eine Reaktion ohne Änderung der Molzahl ist, ist es für die Berechnung von K gleichgültig, ob man die reagierenden Bestandteile durch ihre Konzentrationen, ihre Partialdrucke oder ihre Molzahlen ausdrückt. In dieser Arbeit sind des besseren Vergleiches wegen in den Tabellen 4 bis 10 stets Mol pro Liter gewählt.

Als Beispiel für die gesamte Ausführung zur Bestimmung und Berechnung von K sei ein Versuch — Nr. 9, Tabelle 4 — aus dem Laboratoriumsjournal herausgegriffen:

Ausgangsgas: 72,5% CO_2, 26,5% H_2, 1% N_2. $t = 626°$, $t' = 18°$, $B = 764{,}0$ mm, $p = 30{,}0$ mm (Überdruck in der Apparatur).

Gasanalyse:

CO_2: 63,5	H_2: 13,13	CO: 21,6	1. Teilversuch
63,6	13,10	21,5	
63,7	13,23	21,5	2. „
63,9	13,46	21,6	
63,6	13,33	21,4	3. „
64,0	13,30	21,6	
63,7	13,30	21,5	4. „
63,6	13,47	21,6	
64,0	13,00	21,4	5. „
63,7	13,27	21,5	
i. Mittel: 63,73	13,26	21,52	

Chorcalciumrohr: 86,8695 g nach dem Versuch
86,6695 g vor „ „
0,1950 g H_2O

= 242,56 cm³ Wasserdampf von 0°, 760 mm.

Gesamtes aufgefangenes Gasvolumen: $5 \times 277{,}0$ cm³. 18°, 764,0 mm + 30,0 mm, trocken.

$$v = \frac{5 \cdot 277 \cdot 273 \cdot 794}{760 \cdot 291}$$

= 1360,6 cm³ $CO_2 + H_2 + CO + (N_2)$ auf 0°, / 760 mm red.
+ 242,6 cm³ Wasserdampf
= 1603,2 cm³/160 min = 10,0 cm³/min.

Reduktion der analysierten Gase auf Normalvolumen:

$$v = \frac{v_t \cdot 273 \cdot (B - w)}{760 \cdot 291}$$

$B = 764{,}0$ mm
$- W = \frac{11{,}7 \text{ mm}}{752{,}3 \text{ mm}}$ (Tension einer konz. NaCl-Lösung bei 18°).

59,18 cm³ CO_2, 12,31 cm³ H_2, 19,98 cm³ CO in 92,86 cm³ (red. 100 cm³).

Gesamtmengen:

867,1 cm³ CO_2, 118,4 cm³ H_2, 292,8 cm³ CO, 242,6 cm³ H_2O Dampf.

$$K = \frac{292{,}8 \cdot 242{,}6}{867{,}1 \cdot 180{,}4} = 0{,}4540; \quad \lg K = 0{,}65708 - 1.$$

In den Tabellen 4 bis 8 sind die Resultate der 5 Versuchsreihen wiedergegeben. Sie enthalten in der zweiten Spalte die Strömungsgeschwindigkeit des Gases bezogen auf 0°, 760 mm in cm³ pro Minute, in der dritten Spalte die Temperaturen in C° und die Spalten 4 bis 7 geben die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer im Endgas an. Die daraus berechneten Werte für log K und K sind in den Spalten 8 und 10 enthalten und zum Vergleich stehen in den Spalten 9 und 11 die nach der bereits erwähnten und auch von Engels benutzten Formel von Haber.

Die Tabellen 4 und 5 zeigen zunächst die Ergebnisse, die ein Kohlensäure-Wasserstoffgemisch als Ausgangsgas hatten, und zwar war die Zusammensetzung für die Versuche 1 bis 21 (Tabelle 4) 72,5% CO_2, 26,5% H_2, 1,0% N_2. Die Gasmischung für die Versuche 22 bis 36 (Tabelle 5) bestand aus 55,7% H_2, 43,2% CO_2 und 1,1% N_2.

Bei Kohlenoxyd-Wasserdampf als Ausgangsgas betrug der Gehalt an letzterem für die 3 Versuchsreihen (Tabelle 6, 7 und 8) im Durchschnitt 60%, 33% und 50%.

Tabelle 4.

Nr.	$\frac{cm^3}{min}$	t°	CO_2	H_2	CO	H_2O	log K beobachtet	log K berechnet	K beobachtet	K berechnet
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	11,2	860	0,02321	0,003257	0,008364	0,009791	1,03476—1	1,04165—1	1,085	1,101
2	11,3	825	0,02255	0,003639	0,008408	0,010130	1,01090	0,99280	1,026	0,984
3	10,0	772	0,02386	0,003485	0,009008	0,008255	0,95127	0,90930	0,894	0,812
4	10,1	745	0,02405	0,003805	0,008806	0,007967	0,88468	0,86250	0,767	0,729
5	10,1	732	0,02399	0,004014	0,009228	0,007393	0,85039	0,83900	0,709	0,690
6	10,1	702	0,02447	0,004235	0,009123	0,007275	0,80638	0,78210	0,640	0,606
7	10,0	683	0,02380	0,004506	0,008646	0,007672	0,79131	0,74350	0,618	0,554
8	10,0	655	0,02413	0,004734	0,008518	0,007238	0,73213	0,68340	0,540	0,482
9	10,0	626	0,02445	0,005086	0,008255	0,006838	0,65708	0,61670	0,454	0,414
10	10,0	601	0,02457	0,005316	0,007937	0,006804	0,62654	0,55510	0,423	0,359
11	9,9	573	0,02488	0,005667	0,007657	0,006418	0,54214	0,48120	0,348	0,303
12	9,9	546	0,02514	0,006001	0,007194	0,006286	0,47673	0,40400	0,300	0,253
13	9,0	515	0,02559	0,006413	0,006893	0,005725	0,38100	0,30840	0,241	0,204
14	8,8	487	0,02594	0,006866	0,006300	0,005519	0,29043	0,21430	0,195	0,164
15	5,5	454	0,02649	0,007464	0,005792	0,004881	0,15534	0,09300	0,143	0,124
16	5,2	423	0,02769	0,008236	0,005099	0,003599	0,90556—2	0,97590—2	0,080	6,095
17	2,4	425	0,02678	0,007961	0,005283	0,004619	0,05871—1	0,97740—2	0,114	0,093
18	2,3	399	0,02778	0,008721	0,004751	0,003368	0,81990—2	0,96740	0,066	0,081
19	3,3	399	0,03572	0,008801	0,004515	0,002930	0,72405	0,90600	0,053	0,081
20	2,2	359	0,02920	0,01004	0,003342	0,002040	0,36644	0,66530	0,023	0,046
21	2,2	310	0,03054	0,01124	0,002112	0,000722	0,64749—3	0,38480	0,0044	0,024

Tabelle 5.

Nr.	$\frac{cm^3}{min}$	t°	CO_2	H_2	CO	H_2O	log K beobachtet	log K berechnet	K beobachtet	K berechnet
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1,3	295	0,01816	0,02254	0,001440	0,002475	0,94080—3	0,28870—2	0,0087	0,0194
2	2,0	318	0,01721	0,02223	0,002121	0,003063	0,22984—2	0,43410	0,0169	0,0272
3	4,0	355	0,01309	0,02092	0,003342	0,004917	0,67806	0,64410	0,0477	0,0441
4	9,7	406	0,01477	0,02001	0,004576	0,005259	0,91062	0,89310	0,0814	0,0782
5	10,1	450	0,01359	0,01832	0,006006	0,006705	0,20880—1	0,07740—1	0,162	0,120
6	10,2	519	0,01232	0,01748	0,007861	0,006953	0,40423	0,32140	0,254	0,210
7	10,4	589	0,01155	0,01615	0,008681	0,008265	0,58419	0,49740	0,384	0,314
8	10,3	633	0,01010	0,01657	0,01017	0,007777	0,67450	0,63330	0,473	0,430
9	10,1	671	0,009549	0,01591	0,01020	0,008965	0,77969	0,71830	0,602	0,523
10	10,1	718	0,008748	0,01586	0,01108	0,008939	0,85371	0,81270	0,714	0,650
11	10,1	771	0,008137	0,01557	0,01175	0,009166	0,92938	0,90750	0,850	0,808
12	11,0	810	0,007216	0,01551	0,01253	0,009370	1,02066	1,97030	1,050	0,934
13	11,1	859	0,007052	0,01514	0,01213	0,01029	1,06789	1,04150	1,170	1,100
14	11,6	899	0,006430	0,01548	0,01216	0,01056	1,11050	1,09470	1,290	1,244
15	11,6	443	0,006460	0,01462	0,01316	0,01041	1,16269	1,14774	1,454	1,405

Tabelle 6.

Nr.	$\frac{cm^3}{min}$	t°	CO_2	H_2	CO	H_2O	log K beobachtet	log K berechnet	K beobachtet	K berechnet
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	10,0	608	0,01616	0,010660	0,01192	0,005878	0,60939—1	0,57073—1	0,407	0,372
2	10,4	655	0,01615	0,009722	0,01143	0,007331	0,72724	0,68343	0,534	0,482
3	10,5	704	0,01582	0,008915	0,01201	0,007878	0,82689	0,78262	0,671	0,606
4	10,1	758	0,01220	0,01071	0,01502	0,006694	0,88622	0,88530	0,770	0,768
5	10,1	808	0,01128	0,01082	0,01635	0,007205	0,97456	0,96730	0,943	0,928
6	10,6	844	0,01027	0,01069	0,01661	0,007050	1,03820	1,02040	1,092	1,048
7	10,3	897	0,01034	0,009257	0,01784	0,007178	1,12640	1,09190	1,338	1,236
8	10,6	940	0,00978	0,009776	0,01713	0,007952	1,15383	1,14400	1,425	1,393

Vergleicht man zuerst die K-Werte von der CO_2-Seite mit denen von der CO-Seite, so erkennt man, daß die gefundenen Werte für gleiche Temperaturen praktisch gleich sind; das beweist, daß von beiden Seiten eine sehr gute Einstellung des Gleichgewichts erreicht worden ist.

Noch deutlicher ersieht man dies aus der graphischen Darstellung. In Fig. 4 und 5 sind die Werte von K bzw. log K in Abhängigkeit von der Temperatur in ein Koordinatensystem eingetragen. Die Kreise bedeuten die aus Versuchen mit Kohlendioxyd-Wasserstoff als Ausgangsgas berechneten Werte für K, die Kreuze diejenigen, die von Kohlenoxyd-Wasserdampf ausgingen. (Die eingezeichnete

Tabelle 7.

Nr.	$\frac{cm^3}{min}$	t°	CO_2	H_2	CO	H_2O	log K beobachtet	log K berechnet	K beobachtet	K berechnet
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	6,5	502	0,01411	0,01080	0,002306	0,01740	0,42055—1	0,26570—1	0,263	0,184
2	7,5	576	0,01247	0,01069	0,002570	0,01889	0,56171	0,48930	0,365	0,309
3	15,1	630	0,01195	0,01083	0,003082	0,01876	0,65000	0,62620	0,447	0,423
4	15,0	675	0,01148	0,01008	0,003388	0,01944	0,74513	0,72670	0,556	0,533
5	15,2	729	0,01091	0,009564	0,003718	0,02043	0,86205	0,83010	0,728	0,676
6	15,2	774	0,01091	0,009517	0,004371	0,01982	0,92116	0,91260	0,834	0,818
7	15,3	823	0,01060	0,009245	0,004951	0,01980	0,99901	0,97680	0,998	0,948
8	15,1	874	0,01018	0,009024	0,005458	0,01996	1,07401	1,06190	1,186	1,153
9	15,8	933	0,00952	0,008514	0,005828	0,02076	1,17382	1,13630	1,492	1,369

Tabelle 8.

Nr.	$\frac{cm^3}{min}$	t°	CO_2	H_2	CO	H_2O	log K beobachtet	log K berechnet	K beobachtet	K berechnet
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	9,3	515	0,01417	0,01419	0,009847	0,006416	0,39740—1	0,30840—1	0,241	0,203
2	7,0	433	0,01635	0,01635	0,004649	0,007272	0,10189	0,00920	0,126	0,102
3	4,3	415	0,01882	0,01628	0,006075	0,003456	0,83596—2	0,93300—2	0,069	0,0857
4	4,3	392	0,01716	0,01658	0,005140	0,005746	0,01629—1	0,82980	0,104	0,0674
5	5,7	365	0,01600	0,01474	0,005596	0,008281	0,19315	0,69630	0,156	0,0497
6	2,1	362	0,01732	0,01720	0,005245	0,004401	0,88916—2	0,68090	0,078	0,0480

Kurve ist nicht das Mittel aus den gefundenen Werten, sondern die später berechnete Reaktionsisochore.)

Falls die Gleichgewichtseinstellung keine vollständige wäre, müßte man erwarten, daß man mit $CO_2 — H_2$ als Anfangsgas zu niedrige Werte für K findet, da es jene Gase sind, deren Konzentrationen im Nenner des Bruches $K = \frac{CO \cdot H_2O}{CO_2 \cdot H_2}$ stehen. Umgekehrt würde man bei der CO-Wasserdampfreaktion zu große Werte zu erwarten haben. Diese Erscheinung tritt bei den niedrigsten Temperaturen etwa unterhalb 400° tatsächlich ein und ist bei Betrachtung der logarithmischen Kurve (Fig. 5) deutlich zu sehen. Bei noch kleinerer Strömungsgeschwindigkeit, die sich aber mit der getroffenen Versuchsanordnung nicht mehr erreichen ließ, oder mit außerordentlich langer Kontaktschicht wäre es vielleicht möglich gewesen, das Gleichgewicht zu erreichen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird jedoch so gering, daß dieses Temperaturgebiet praktisch keine Bedeutung hat.

In zwei Fällen zeigten sich bei Kohlenoxyd-Wasserdampf bei 310° Nebenreaktionen, Bildung von Methan und höheren Kohlenwasserstoffen, die eine Bestimmung von K bei dieser Temperatur unmöglich machten. Sie gelang noch annähernd bei 362°.

Bei Kohlendioxyd-Wasserstoff traten Nebenreaktionen nicht auf, weshalb hier die Gleichgewichtseinstellung bis 355° herab vollständig, bei 295° jedoch nur noch annähernd erreicht wurde.

Bei tiefen Temperaturen werden auch die Fehler, die dem K-Wert anhaften, ziemlich groß, da die Konzentrationen von CO und H_2O-Dampf sehr kleine Werte annehmen.

Der Vergleich der gefundenen Konstanten mit denen von Engels (Tabelle 2a und 2b) läßt erkennen, daß die Werte praktisch dieselben sind, und diese Übereinstimmung sowie jene zwischen den $CO_2 — H_2$- und CO-Wasserdampfresultaten macht es zur Gewißheit, daß die Gleichgewichtsverhältnisse im untersuchten Temperaturgebiet nunmehr eindeutig festliegen, und diese Überzeugung soll später noch durch rechnerische Betrachtungen gefestigt werden.

Vergleicht man die gefundenen Konstanten der Tabellen 4 bis 8 in Spalte 9 mit den nach der Reaktionsisochore von Haber berechneten in Spalte 11, so zeigt sich ein kleiner regelmäßiger Unterschied, und zwar haben die ersteren durchweg etwas höhere Absolutwerte. Diese Beobachtung hat bereits Engels an seinen Ergebnissen konstatiert. Er glaubt aber, daß die Abweichung innerhalb der Versuchsfehler liegt.

In ein Koordinatensystem eingetragen, würde die Kurve der nach dieser Formel berechneten Werte der der gefundenen in geringem Abstand etwa parallel laufen. Das ließ vermuten, daß der zur Berechnung der Reaktionsisochore von Haber benutzte Fixpunkt von Hahn ($K_{986} = 1{,}57$) etwas zu niedrig sei. Um das festzustellen, wurde von uns die Konstante bei 986° in einer Reihe von Versuchen erneut bestimmt, die in den folgenden beiden Tabellen 9 und 10 niedergelegt sind.

Mit Hilfe des neuen Wertes ist dann unter Benutzung der von Eucken und seinen Mitarbeitern aufgestellten Ausdrücke für die spezifischen Wärmen und aus bekannten Wärmetönungen für die Wasser- und Kohlensäurebildung die Reaktionsisochore berechnet worden.

Damit gibt uns die Theorie ein Mittel an die Hand, den Reaktionsverlauf aus lediglich physikalischen Daten zu bestimmen und die Zuverlässigkeit von Messungsreihen zu beurteilen.

Tabelle 9.
$CO_2 + H_2$ als Ausgangsgas.

Nr. 1	$\frac{cm^3}{min}$ 2	t^0 3	CO_2 4	H_2 5	CO 6	H_2O 7	log K beobachtet 8	log K berechnet nach Haber 9	K beobachtet 10	K berechnet n. Haber 11
1	12,8	984	0,007880	0,01209	0,01109	0,01351	0,19897	0,19310	1,582	1,560
2	11,8	986	0,007876	0,01204	0,01134	0,01336	0,20367	0,19590	1,598	1,570
3	5,9	985	0,007884	0,01189	0,01106	0,01378	0,21103	0,19440	1,626	1,565
4	6,0	986	0,007882	0,01210	0,01158	0,01307	0,20063	0,19590	5,587	1,570
5	5,9	985	0,007962	0,01207	0,01157	0,01303	0,19514	0,19440	1,570	1,565
6	11,4	991	0,006396	0,01379	0,01425	0,01018	0,21589	0,20050	1,644	1,587
7	11,6	990	0,006041	0,01439	0,01308	0,01104	0,22060	0,19950	1,662	1,583
8	11,6	985	0,006205	0,01440	0,01292	0,01110	0,20527	0,19440	1,604	1,565
9	11,6	988	0,006493	0,01374	0,01360	0,01078	0,21594	0,19750	1,644	1,576
10	11,6	987	0,006447	0,01393	0,01311	0,01113	0,21100	0,19670	1,626	1,573

Tabelle 10.
$CO + H_2O$-Dampf.

Nr. 1	$\frac{cm^3}{min}$ 2	t^0 3	CO_2 4	H_2 5	CO 6	H_2O 7	log K beobachtet 8	log K berechnet nach Haber 9	K beobachtet 10	K berechnet n. Haber 11
1	10,6	986	0,009942	0,008855	0,01775	0,008084	0,20205	0,19590	1,592	1,570
2	10,6	985	0,009664	0,008999	0,01793	0,008033	0,20915	0,19440	1,618	1,565
3	10,5	987	0,009420	0,009323	0,01776	0,008125	0,21572	0,19670	1,643	1,573
4	10,7	988	0,009520	0,009346	0,01786	0,007936	0,20207	0,19750	1,593	1,576
5	10,2	984	0,009605	0,009063	0,01843	0,007519	0,20205	0,19310	1,593	1,560
6	13,9	986	0,010780	0,008889	0,009023	0,01691	0,20218	0,19590	1,594	1,570
7	17,7	985	0,009151	0,007624	0,004944	0,02291	0,21040	0,19440	1,623	1,565
8	15,6	988	0,009364	0,008448	0,006303	0,02050	0,21312	0,19750	1,634	1,576
9	15,0	987	0,008800	0,008432	0,005531	0,02186	0,21201	0,19670	1,629	1,573
10	13,8	986	0,009280	0,009008	0,006759	0,01958	0,19947	0,19590	1,583	1,570

Hahn fand als Mittel für K aus den CO_2—H_2-Versuchen den Wert 1,596, mit CO-Wasserdampf als Anfangsgas $K_{986} = 1{,}545$. Daraus nimmt er das Gesamtmittel aus beiden Versuchsreihen und setzt $K_{986} = 1{,}570$. Auch bei allen anderen Versuchsergebnissen von Hahn sind die Konstanten mit der CO_2—H_2-Ausgangsmischung sämtlich etwas höher (s. Tabelle 1). Die Abweichungen sind zwar nicht erheblich, aber doch zu regelmäßig, als daß sie als zufällig bezeichnet werden könnten. Hahn macht selbst auf diese Diskrepanz aufmerksam: „Diese Erscheinung läßt sich nicht dadurch erklären, daß die Reaktion über das Gleichgewicht hinausgeht, auch nicht dadurch, daß durch die Reaktionswärme die Temperatur geändert würde; denn gerade bei der Bildung von CO und H_2O, die ja unter Wärmeabsorption erfolgt, entstehen die höheren K-Werte, die einer höheren Temperatur entsprechen würden.“ Die Möglichkeit der Abweichung könnte in einer ungenauen Temperaturmessung im Reaktionsgefäß liegen. Hahn sagt weiter: „Auch liegt die Möglichkeit vor, daß der Dampfdruck des Wassers bei den Versuchen mit CO-Dampf infolge eines geringen Temperaturfehlers oder infolge von Tröpfchenbildung (bedingt durch die, wenn auch geringen Schwankungen der Temperatur) zu niedrig angesetzt worden wäre.“ Dieser Fehler ist wohl der wahrscheinlichere, da Hahn den Wasserdampf des Endgases nicht bestimmte, sondern nur als Differenz zwischen dem ursprünglichen Wasserdampf und dem gebildeten Wasserstoff berechnete.

Als Mittelwert aus je 10 Versuchen ergab sich, ausgehend von CO_2—H_2 (Tabelle 9) K_{986}, zu 1,611, für CO-Dampf (Tabelle 10): $K_{986} = 1{,}609$. Der Unterschied von 0,002 ist praktisch belanglos und fällt innerhalb der Fehlergrenze. Der Mittelwert aus 20 Versuchen beträgt $1{,}611 \pm 0{,}006$. Damit ist erwiesen, daß die Konstanten der Kohlenoxyd-Wasserdampfversuche von Hahn (s. Tabelle 2) sämtlich etwas zu niedrig gefunden sind. Da die vorstehend ausgeführten Versuche nicht alle bei ein und derselben Temperatur, 986°, aufgenommen sind, wurden die Resultate mit dem Temperaturkoeffizienten der Haberschen Kurve im Interwall 983 bis 991° ($1^0 = 0{,}00335$) auf 986° umgerechnet

Rechnerischer Teil.

Aufstellung eines neuen Ausdrucks für die Reaktionsisochore des Wasserglasgleichgewichts.

Der neu bestimmte K-Wert diente zur Berechnung der Reaktionsisochore, mit deren Hilfe man aus einer einzigen experimentell gefundenen Gleichgewichtskonstante der Gasreaktion die Konstanten für alle Temperaturen berechnen kann, womit die Möglichkeit einer Prüfung der gefundenen K-Werte gegeben ist.

In ihrer einfachsten Form lautet die Gleichung für die van t' Hoffsche Reaktionsisochore: $U = R\,T^2 \cdot \frac{d \ln K_c}{d\,T}$. Sie bringt Wärmetönung und Gleichgewichtskonstante in einfache Beziehung zu-

einander. Um der Berechnung unmittelbar zugänglich zu sein, muß jedoch die Gleichung für die Anwendung auf die gefundenen Gleichgewichtswerte weiter umgeformt werden. Nach dem Kirchhoffschen Satz ist: $U' = U'_0 + \int_0^T \sum C_v dT$; U' bedeutet die Wärmetönung bei der Temperatur T, U'_0 diejenige bei 0^0 absolut und $\sum C_v$ die Summe der Molekularwärmen der einzelnen Gase. Wird die Molekularwärme C_v in einem von der Temperatur unabhängigen Teil C_{v_i} und einem von der Schwingungsenergie herrührenden, temperaturabhängigen Anteil C'_T zerlegt, so ist:

$$U' = U'_0 + \sum C_{v_0} T + \int_0^T \sum C'_T \cdot dT .$$

Wird dieser Wert für U' in die van t' Hoffsche Gleichung eingesetzt, diese mit R = 1,987 integriert, so gelangt man unter gleichzeitiger Einführung dekadischer Logarithmen zu folgender Gleichung für log K_c:

$$\lg K_c = -\frac{U'_0}{4{,}576 \cdot T} + \frac{\sum C_{v_0}}{1{,}987} \cdot \lg T + \frac{1}{4{,}576} \cdot \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \sum C'_T \cdot dT + J.$$

Die in dieser Gleichung auftretende Integrationskonstante J muß einen bestimmten Zahlenwert besitzen und kann somit zur Prüfung der gefundenen Gleichgewichtswerte benutzt werden, da die Wärmetönung sowie die Molekularwärmen der Reaktionsteilnehmer bekannt sind.

Die Berechnung von J aus obiger Gleichung gestaltet sich folgendermaßen: Zunächst ist U'_0 zu berechnen. Nach dem Heßschen Satz ist die Wärmetönung einer Reaktion gleich der Summe der Bildungswärmen der einzelnen Gase, wobei die Bildungswärmen der entstehenden Stoffe positiv, die der verschwindenden negativ gerechnet werden.

Die Wärmetönung der Wassergasreaktion ist bei gewöhnlicher Temperatur (T = 291 ^{0}) gut unter sucht. Sie stellt die Differenz dar aus:

$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2 + 67960$ cal (nach Thomsen)
und
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O + 57870$ cal gasförmig

$CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 10090$ cal.

Der Wert 57870 cal für H_2O gasförmig wurde mit Hilfe der Winkelmannschen Formel aus der Bildungswärme des flüssigen Wassers berechnet, die Roth[1]) für 18^0 zu 68380 cal angibt.

Die in der folgenden Tabelle stehenden Molekularwärmen sind der zweiten Auflage des „Grundrisses der physikalischen Chemie“ von A. Eucken entnommen.

[1]) Roth, Ztschr. Elektrochem. 26, 288 (1920).

Tabelle 11.

CO:	$6{,}96 - R$
H_2:	$6{,}96 + \left(\frac{4800}{T}\right) - R$
CO_2:	$6{,}96 + 2\left(\frac{960}{T}\right) + 2\left(\frac{3400}{T}\right) - R$
H_2O:	$7{,}95 + \left(\frac{2260}{T}\right) + 2\left(\frac{5000}{T}\right) - R$
O_2:	$6{,}96 + \left(\frac{4100}{T}\right) - R$.

Damit sind alle Daten für eine Berechnung von U'_0 vorhanden. Da bei Zimmertemperatur die Funktionen der Molekularwärmen noch nicht ins Gewicht fallen, kann die Gleichung $U' = U'_0 + \int_0^T \sum C_v dT$ zur Berechnung von U'_0 Verwendung finden und die Wärmetönung der Wassergasreaktion bei 0^0 absolut ist dann: $U'_0 = U' \int_0^T \sum n_1 C_{v_1} - \sum n_2 C_{v_2}$.

Der Ausdruck $\sum n_1 C_{v_1}$ bedeutet die Summe der Produkte aus den Molzahlen und den Molekularwärmen der Ausgangsstoffe, $\sum n_2 C_{v_2}$ die entsprechenden Summen der Endprodukte.

$$\sum C_v = C_v CO + C_v H_2O - C_v CO_2 - C_v H_2 = (6{,}96 - R) + (7{,}95 - R) - (6{,}96 - R) - (6{,}96 - R) = + 0{,}99$$

$$U'_0 = U' - \int_0^{291} 0{,}99 = U' - 0{,}99 \cdot 291 = 10090 - 288 = 9802 \text{ cal.}$$

Damit sind alle Werte für die Berechnung von J gegeben.

$$\log K_c = -\frac{9802}{4{,}576 \cdot T} + \frac{0{,}99}{1{,}987} \cdot \log T + \frac{1}{4{,}576} \cdot \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left[\varphi\left(\frac{2260}{T}\right) + 2\varphi\left(\frac{5000}{T}\right) - 2\varphi\left(\frac{960}{T}\right) - 2\varphi\left(\frac{3400}{T}\right) - \varphi\left(\frac{4800}{T}\right) \right] + J.$$

Für T wird 1259^0 eingesetzt und für log K der für diese Temperatur experimentell bestimmte Logarithmus der Konstanten. Die Werte des Doppelintegrals $\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C'_T dT$ für die Planck-Einsteinsche Funktion $C'_T = \frac{\Theta}{T}$ wurden der Tabelle 52 S. 287 des vorerwähnten Werkes von Eucken entnommen.

$$0{,}20702 = -1{,}7010 + 1{,}5455 + \frac{1}{4{,}576} \times (+0{,}356 + 2{,}072 - 2{,}496 - 0{,}274 - 0{,}044) + J.$$

Damit erhält man für die Integrationskonstante J den Wert + 0,88492. Mit Hilfe derselben sind in den folgenden beiden Tabellen (12 und 13) in Spalte 5 für etliche Versuche die Logarithmen für K bei der betreffenden Temperatur berechnet. In der 4. Spalte stehen zum Vergleich die beobachteten Logarithmen der Gleichgewichtswerte. Es zeigt sich, daß beide verhältnismäßig gut übereinstimmen.

In der 6. Vertikalreihe sind umgekehrt mit Hilfe der gefundenen K-Werte die Integrationskonstanten wiedergegeben. Der Vergleich dieser „beobachteten" J-Werte untereinander zeigt, abgesehen von einer Streuung, einen wenn auch kleinen systematischen Gang, und zwar nimmt der Absolutwert mit fallender Temperatur zu. Dieses Ansteigen ließe sich durch eine Temperaturkorrektion beseitigen, doch ist ein Ablesefehler in diesem bequem zu messenden Gebiet kaum anzunehmen. Eine weitere Möglichkeit, die Inkonstanz zu beseitigen, bestände in einer Änderung des temperaturabhängigen Anteils der Molekularwärme eines der Reaktionsteilnehmer, oder indem man U_0 innerhalb der möglichen Fehlergrenzen in der Richtung ändert, daß eine bessere Konstanz von J erzielt wird.

Rechnet man mit 9500 cal statt 9802 für U_0, so ersieht man aus den in Spalte 7 wiedergegebenen Zahlen, daß der in Spalte 6 zu beobachtende Gang von J verschwindet. Das starke Ansteigen der Integrationskonstanten bei den niedrigsten Versuchstemperaturen in Tabelle 12 bzw. Fallen des Wertes in Tabelle 13 ist auf unvollkommene Einstellung des Gleichgewichtes zurückzuführen, und diese beiden Zahlen sind für die Feststellung des mittleren Fehlers nicht mit verwendet. Für J (korrigiert) ergibt sich für die herausgegriffenen Versuchsdaten dann folgende Zahl: 0,84 ± 0,04.

In den nachstehenden beiden graphischen Darstellungen (Fig. 4 und 5) sind die Konstanten K bzw. ihre Logarithmen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet. Außerdem ist die Kurve für die Reaktionsisochore eingetragen, die mit dem Fixpunkt $K_{986} = 1{,}61$, den aus Euckens „Grundriß der physikalischen Chemie" entnommenen Werten der spezifischen Wärmen und dem korrigierten W_0-Wert (9500 cal) neu berechnet wurde. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ist befriedigend.

Tabelle 12.
($CO + H_2O$-Dampf als Ausgangsgas.)

1	Tabelle (Nr.) 2	t° 3	log K beobachtet 4	log K berechnet $W_0 = 9802$ 5	J $W_0 = 9802$ 6	J $W_0 = 9500$ 7	log K berechnet nach korrigierter Formel 8	K berechnet nach korrigierter Formel 9
1	10	986	1,20702—1	1,20702—1	0,88492	0,83292	1,20702—1	1,611
2	6 (8)	940	1,15383	1,15769	0,88106	0,82696	1,15979	1,446
3	7 (2)	874	1,06190	1,07239	0,88654	0,82936	1,06546	1,161
4	6 (4)	758	0,88622	0,89322	0,87792	0,81392	0,90532	0,804
5	7 (6)	675	0,74513	0,73632	0,89373	0,82457	0,75348	0,567
6	7 (7)	630	0,65000	0,63419	0,90073	0,82808	0,65484	0,452
7	7 (8)	576	0,56171	0,50171	0,94757	0,86696	0,52767	0,337
8	8 (1)	515	0,39740	0,24972	0,96110	0,87790	0,35242	0,225
9	7 (10)	502	0,42055	0,27867	1,02680	0,94220	0,31127	0,205
10	8 (2)	433	0,10189	0,02246	0,96435	0,87912	0,05569	0,114
11	8 (6)	362	0,88916—2	0,70144—2	1,07264	0,96944	0,75264—2	0,0566

Tabelle 13.
($CO_2 + H_2$ als Ausgangsgas.)

1	Tabelle (Nr.) 2	t° 3	log K beobachtet 4	log K berechnet $W_0 = 9802$ 5	J $W_0 = 9802$ 6	J $W_0 = 9500$ 7	log K berechnet nach korrigierter Formel 8	K berechnet nach korrigierter Formel 9
1	9	986	1,20702—1	1,20702—1	0,88492	0,83292	1,20702—1	1,611
2	5 (1)	943	1,16269	1,16166	0,88595	0,83200	1,16357	1,457
3	5 (2)	899	1,11050	1,10568	0,88944	0,83349	1,11000	1,288
4	4 (1)	860	1,03476	1,05371	0,86597	0,80803	1,05965	1,147
5	5 (3)	859	1,06789	1,05227	0,90054	0,84260	1,05821	1,143
6	4 (2)	825	1,01090	1,00390	0,89191	0,83215	1,01170	1,027
7	5 (4)	810	1,02066	0,98102	0,92456	0,86302	0,99070	0,979
8	5 (5)	771	0,91745	0,92938	0,89685	0,83405	0,91630	0,825
9	4 (6)	702	0,80638	0,79267	0,89863	0,83133	0,80798	0,643
10	5 (8)	633	0,67450	0,64272	0,91680	0,84439	0,66303	0,460
11	4 (10)	573	0,54214	0,49144	0,94562	0,86522	0,50948	0,323
12	4 (13)	515	0,38100	0,32122	0,94470	0,86150	0,35242	0,225
13	4 (15)	454	0,15534	0,10827	0,93199	0,84169	0,14657	0,140
14	4 (12)	399	0,81990—2	0,87890—2	0,82592	0,72832	0,92450—2	0,0840
15	5 (13)	355	0,67806	0,66494	0,89804	0,79354	0,72744	0,0534
16	5 (14)	318	0,22984	0,45942	0,65534	0,54434	0,51842	0,0330

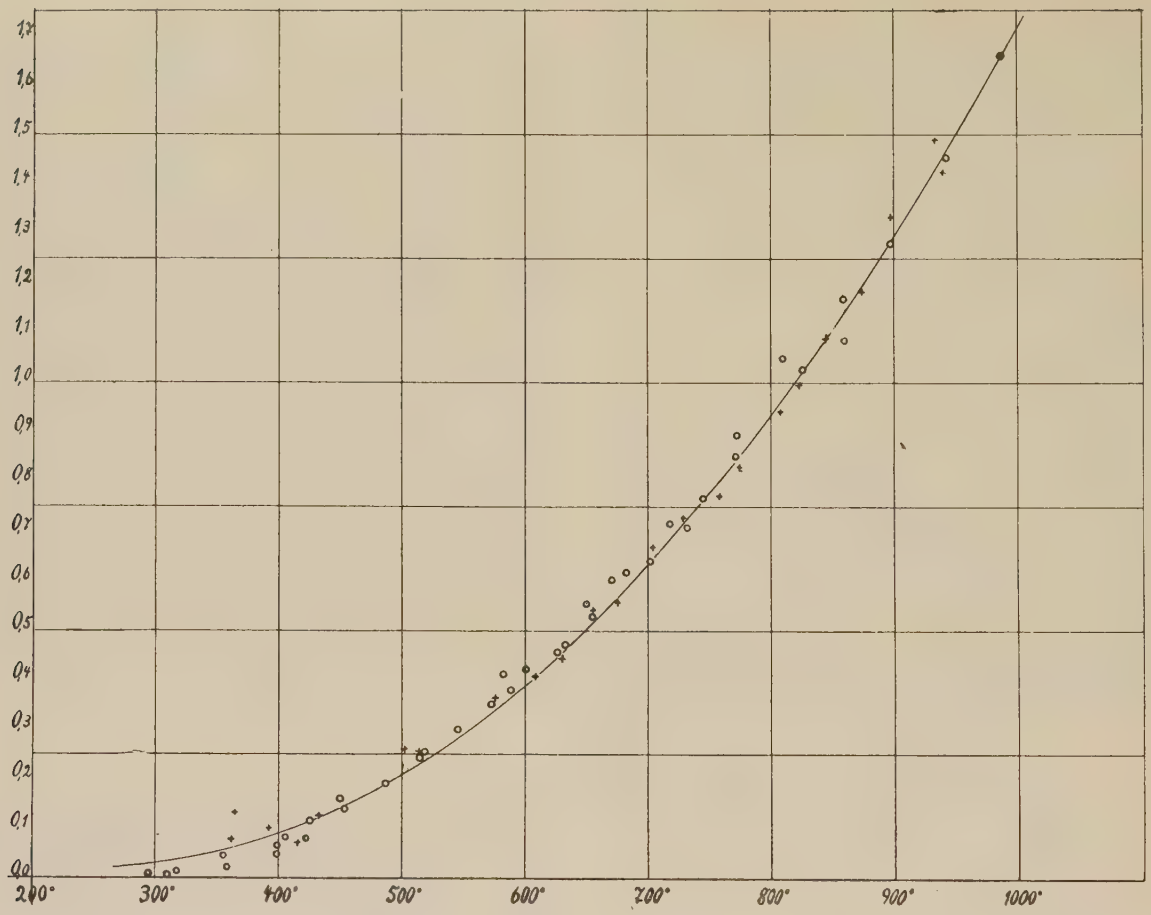
1,7
1,6
1,5
1,4
1,3
1,2
1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
200°
300°
400°
500°
600°
700°
800°
900°
1000°

Fig. 4.

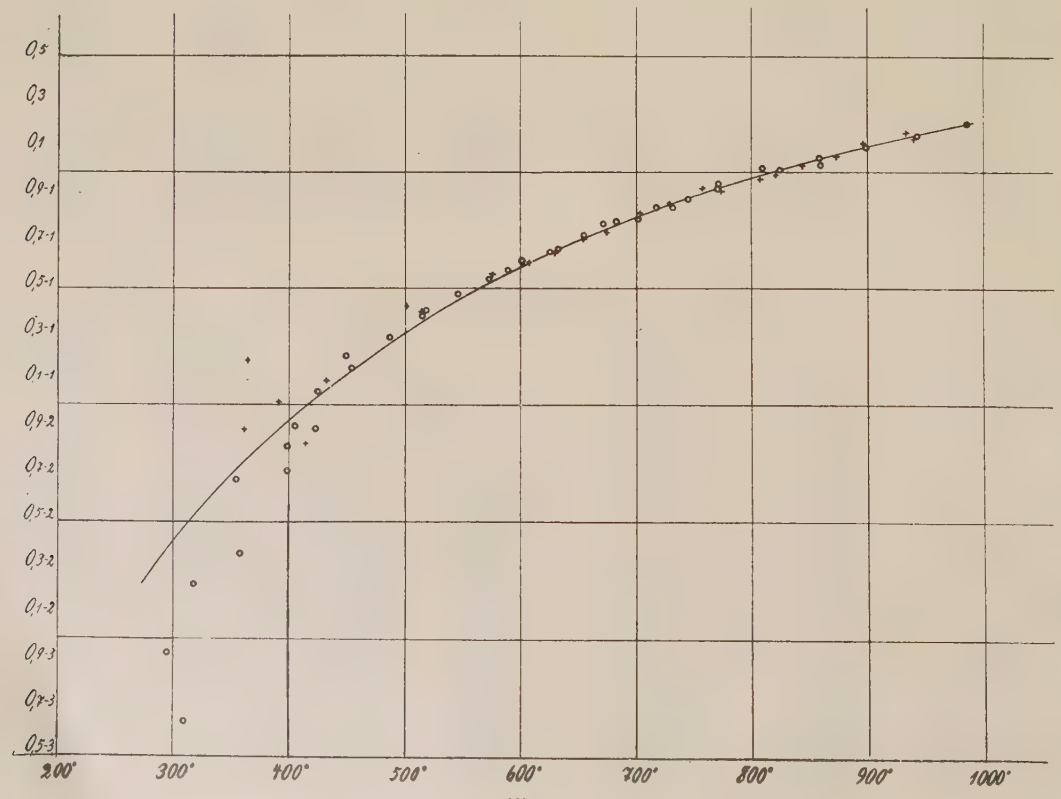
0,5
0,3
0,1
0,9-1
0,7-1
0,5-1
0,3-1
0,1-1
0,9-2
0,7-2
0,5-2
0,3-2
0,1-2
0,9-3
0,7-3
0,5-3
200°
300°
400°
500°
600°
700°
800°
900°
1000°

Fig. 5.

Prüfung der experimentell gefundenen Werte für die Integrationskonstante mit den chemischen Konstanten der Dampfdruckformel.

Der Nernstsche Wärmesatz gestattet, die Gleichgewichtskonstante für sämtliche Temperaturen aus rein thermischen Daten der Reaktionsteilnehmer zu berechnen, ohne daß es notwendig ist, ein einziges Gleichgewicht auf chemischem Wege zu ermitteln. In dem bereits mehrfach angeführten Werk von Eucken (S. 290) wird entwickelt, wie beim Übergang vom kondensierten zum gasförmigen System unter Verwendung der allgemeinen Dampfdruckgleichung:

$$\lg p = \frac{-\lambda_0}{4{,}576\,T} + \frac{C_{p_0}}{1{,}987}\cdot \lg T + \frac{1}{4{,}576}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (C'_T - C_{p_g})\,dT + i$$

die Dampfdrucke der festen Bodenkörper eliminiert werden können. Man erhält dann:

$$\lg K_p = -\frac{W'_0 + n\lambda_{0A} + m\lambda_{0B}\cdots - q\lambda_{0A'} - \cdots}{4{,}576\cdot T} + \frac{1}{4{,}576}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T \Sigma C'_T\cdot dT + \frac{1}{1{,}987}\Sigma C_{p_0}\lg T + n i_A + m i_B\cdots - q i_{A'} - \cdots,$$

wobei C'_T und C_{p_0} sich nur auf die gasförmigen Substanzen beziehen, da die Glieder C_p fest usw. sich herausheben. Nach dem ersten Hauptsatz wird das Glied $W'_0 + n\lambda_{0A} + m\lambda_{0B}\cdots - q\lambda_{0A},\cdots$ die Wärmetönung der festen Substanz, plus der Summe der Verdampfungswärmen der reagierenden, vermindert um die Summe der Verdampfungswärmen der entstehenden Substanzen gleich W'_{0g} im Gasraum gleichgesetzt und es folgt:

$$\lg K_p = \frac{-W'_0}{4{,}576\cdot T} + \frac{1}{1{,}987}\Sigma C_{p_0}\lg T + \frac{1}{4{,}576}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T \Sigma C'_T\,dT + n i_A + m i_B\cdots - q i_A - \cdots.$$

Bekanntlich fordert der Nernstsche Wärmesatz die Gültigkeit der Beziehung: $\Sigma i_p = J$, in der J die Integrationskonstante der van 't Hoffschen Differentialgleichung für das chemische Gleichgewicht, i_p die Summe bzw. Differenz der Integrationskonstanten der Clausius-Clapeyronschen Dampfdruckgleichung für diejenigen Stoffe bedeutet, die nur in der gasförmigen Phase an dem Gleichgewicht beteiligt sind. Man kann also die in den Tabellen 12 und 13, Spalte 7 verzeichneten J-Werte einer weiteren Prüfung unterziehen, wenn man $J = \Sigma i$ setzt, d. h. die Summe der chemischen Konstanten der verschwindenden, vermindert um die der entstehenden Gasmoleküle.

Die den C_{p_0}-Werten in Tabelle 11 entsprechenden „chemischen Konstanten" werden in folgender Tabelle 14 wiedergegeben.

Tabelle 14.

Chemische Konstanten.

Substanz	C_{p_0} (cal)	i_1	i_2
CO	6,96	− 0,05	− 0,05
CO_2	6,96	+ 0,90	+ 0,90
H_2	6,96	$-3{,}38_5$	$-3{,}68_5$
H_2O	7,95	− 1,90	− 1,90

Die Werte $i = -0{,}05$ für $CO_2 = +0{,}90$ wurden von Eucken, Karwat und Fried[1]) aus dem Verlauf der Dampfdruckkurve indirekt ermittelt; der letztere Wert konnte von Donath[2]) auf Grund von Präzisionsmessungen der Verdampfungswärme der Kohlensäure erneut bestätigt werden. Die Konstante für $H_2O = -1{,}90$ wurde von den oben genannten Autoren auf die gleiche Art ermittelt, ebenso für $H_2 = -3{,}68_5$. Für Wasserstoff sind in der Tabelle 2 Werte angegeben, und zwar ist der niedrigere $i = -3{,}38_5$ von Fried[3]) aus Messungen der E. M. K. galvanischer Elemente vom Typus Me/MeO/NaOH/H_2(Pt) ermittelt, während der zweite $i = -3{,}68_5$ aus der Dampfdruckformel abgeleitet ist.

Mit den angeführten Werten ergibt sich nach 1:

$$J = i_{CO} + i_{H_2O} - i_{CO_2} - i_{H_2}$$
$$= -0{,}05 - 1{,}90 - 0{,}90 + 3{,}38_5 = +0{,}53_5$$

nach 2: $= -0{,}05 - 1{,}90 - 0{,}90 + 3{,}68_5 = +0{,}83_5$

Der von uns gefundene Wert für $J_{korr.} = +0{,}84 \pm 0{,}04$ bzw. $J = +0{,}88492$ aus der Reaktionsisochore stimmt also mit den aus den chemischen Konstanten ermittelten sehr gut überein, und zwar wird nach 2 mit dem für H_2 aus der Dampfdruckformel berechneten i-Wert fast vollkommene Übereinstimmung erreicht, während sich nach 1 ein kleiner Unterschied von ca. 0,30 ergibt. Doch ist dieser kleine Unterschied belanglos und ist auf die Wahl der z. T. unsichern Werte von i zurückzuführen. Auch ist zu beachten, daß die vom Nernstschen Wärmesatz geforderte Beziehung $J = \Sigma i$ nicht streng erfüllt sein kann, da derselbe als exaktes Naturgesetz nur für den idealen festen Körper gilt und seine Anwendung auf den gasförmigen Zustand vereinfachende Annahmen in sich schließt. Eucken und Fried[4]) haben in einer ganzen Reihe von Fällen für homogene und heterogene Systeme die Beziehung $J = \Sigma i$ durch Berechnung geprüft und gefunden, daß in den meisten Fällen, besonders wo Wasserstoff an der

[1]) Ztschr. f. Physik **29**, 1.
[2]) Dissertation T. H. Breslau, 1926.
[3]) Dissertation T. H. Breslau, 1926.
[4]) Ztschr. f. Physik **29**, 31.

Reaktion beteiligt ist, sich größere Abweichungen ergeben, und sie schließen daraus, daß dem Wasserstoff im kondensierten Zustande ein gewisser Betrag an Nullpunktsentropie zukommt. Eine Ausnahme bildet das Wassergasgleichgewicht, wo J befriedigend als $\sum i$ zu berechnen ist. Eucken und Fried schreiben dem Wasserstoff eine Nullpunktentropie $S_0 = +R \times \ln 2 = 4{,}571 \times 0{,}30$ zu und variieren, um zu einer einheitlichen Darstellung zu gelangen, auch die unmittelbar beobachteten i-Werte der andern Gase und kommen so für fast alle berechneten Reaktionen zu einer befriedigenden Darstellung für J durch Summation von $\sum j$. Noch besser wird die Übereinstimmung mit den beobachteten J-Werten, wenn auch einer Anzahl andrer Gase die Nullpunktsentropie $+R \times \ln 2$ zugewiesen wird. Im übrigen sei zum besseren Verständnis auf die ausführlichen Angaben der oben angezogenen Arbeit verwiesen. Speziell für das Wassergasgleichgewicht berechnen Eucken und Fried aus den K-Werten von Engels, Hahn, Allner, Haber und Richardt „beobachtete" Integrationskonstanten: von $+0{,}70$ bis $+0{,}94$, für $\sum i$: $+0{,}69$ bis $+0{,}89$ und für $\sum j$ nach den von ihnen gemachten Annahmen über Nullpunktsentropien verschiedener Gase, die oben z. T. erwähnt sind, die Werte: $+0{,}70$, $+0{,}79$ und $+0{,}79$. Vergleicht man diese Zahlen mit dem von mir aus meinen Beobachtungen berechneten J-Wert: $+0{,}885$ bzw. $+0{,}84 \pm 0{,}04$, so ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den bereits früher von den zitierten Autoren angestellten Berechnungen.

Berechnung der Integrationskonstanten der Wassergasreaktion durch Kombination der homogenen CO_2- und H_2O-Dissoziationsgleichgewichte.

Um eine weitere Kontrolle über die Richtigkeit der Lage des Gleichgewichtes auszuüben, ist es möglich, durch Kombination der Energiegleichungen der Wasserdampf- und Kohlensäurebildung oder der experimentell gefundenen Gleichgewichtskonstanten bzw. der Integrationskonstanten der Teilreaktionen zu den Konstanten des Wassergasgleichgewichtes zu gelangen, ebenso wie umgekehrt eine Prüfung eines jener Glieder möglich ist, wenn man das Wassergasgleichgewicht als richtig bestimmt voraussetzt.

Wenn zu dissoziierendem Wasserdampf Kohlensäure, die sich gleichfalls im Dissoziationszustand befindet, hinzugefügt wird, so spalten beide Gase Sauerstoff ab. Es muß sich dann ein Gleichgewicht einstellen, derart, daß die O_2-Konzentrationen beider ursprünglichen Gase gleich sind. Es muß also gelten:

$$[O_2] = \frac{K_{H_2O} \cdot [H_2O]^2}{[H_2]^2} = \frac{K_{CO_2} \cdot [CO_2]^2}{[CO]^2}.$$

Daraus folgt:

$$\frac{[H_2O] \cdot [CO]}{[CO_2] \cdot [H_2]} = \sqrt{\frac{K_{CO_2}}{K_{H_2O}}} = K_{Wg}.$$

Der sich ergebende Ausdruck ist das für die Wassergasreaktion geltende Massenwirkungsgesetz.

In dem hier untersuchten Temperaturgebiet liegen jedoch keine experimentell bestimmten K-Werte der Teilreaktionen vor, so daß ein unmittelbarer Vergleich $K_{Wg} = \sqrt{\frac{K_{CO_2}}{K_{H_2O}}}$ nicht gezogen werden kann. Jedoch sind bei höheren Temperaturen für beide Dissoziationsgleichgewichte Messungen nach den verschiedensten Methoden von Langmuir, Nernst, v. Wartenberg, Löwenstein, Bjerrum und Siegel ausgeführt worden.

Die von Eucken und Fried (l. c.) für die Wasserbildung mit den in Tabelle 9 angeführten spezifischen Wärmen und den vorliegenden Angaben über die Gleichgewichtskonstanten berechneten Integrationskonstanten zeigen über das untersuchte Temperaturintervall hin eine gute Konstanz. Der Mittelwert beträgt $J_{H_2O} = -2{,}45 \pm 0{,}10$.

Für die Kohlensäurebildung $2CO + O_2 = 2CO_2$ sind unmittelbare K_p-Messungen weniger zahlreich und auch offenbar weniger sicher. Hier ergibt sich für $J_{CO_2} = +0{,}8 \pm 0{,}25$.

Durch Kombination beider kommt man zu J_{Wg} des Wassergasgleichgewichtes:

$$J_{Wg} = -\frac{0{,}8 \pm 0{,}25}{2} + \frac{2{,}45 \pm 0{,}10}{2} = +0{,}82 \pm 0{,}12,$$

ein Wert, der dem aus unsern Beobachtungen für J berechneten ($+0{,}84 \pm 0{,}04$) sehr nahe kommt und befriedigende Übereinstimmung zeigt.

Wie aus dem Kurvenbild (Fig. 4) hervorgeht, beträgt bei etwa 820^0 die Gleichgewichtskonstante der Wassergasreaktion $K_{Wg} = \sqrt{\frac{K_{CO_2}}{K_{H_2O}}} = 1$. Demnach sind K_{CO_2} und K_{H_2O} einander gleich. Daraus ist zu schließen, daß CO und H_2 bei 820^0 gleich starke Reduktionsmittel, CO_2 und H_2O gleich starke Oxydationsmittel sind.

Unter vergleichbaren Bedingungen der Konzentration überwiegt unterhalb dieser Temperatur die Affinität des Sauerstoffs zum Kohlenoxyd, oberhalb jene zum Wasserstoff. Man kann daraus schließen, daß ein bestimmtes Gemenge von Dampf und Wasserstoff oberhalb 820^0 mit kleineren Mengen freien Sauerstoffs verträglich ist, als ein gleiches Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd, vorausgesetzt, daß in beiden Fällen der Druck der gleiche ist. CO_2 dissoziiert oberhalb 820^0 also stärker als Wasserdampf.

Vergleich der experimentell gefundenen Werte des Wassergasgleichgewichtes mit den Werten, die sich aus den heterogenen Gleichgewichten Fe-O-C und Fe-O-H ergeben.

Auf die gleiche Weise wie im Vorhergehenden läßt sich K_{Wg} durch Kombination der heterogenen Gas-

gleichgewichte Fe-O-C und Fe-O-H ermitteln. Diese technisch wichtigen Reduktionsprozesse der Metalloxyde $MeO + H_2 = Me + H_2O$ und $MeO + CO = Me + CO_2$ sind speziell für Eisen und seine Oxyde in einer ganzen Reihe von Arbeiten eingehend untersucht worden.

Sämtliche bis 1922 für beide Systeme vorliegenden Versuchsdaten sind in einer Arbeit von Eastman[1]) sorgfältig zusammengestellt und in den folgenden beiden Diagrammen Fig. 6 und 7 veranschaulicht, und zwar sind im Schaubild die Log. der Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur dargestellt.

Eastman legte durch die ihm richtig erscheinenden Versuchswerte für das System Fe-O-C die Gleichgewichtslinien und berechnete aus dem so erhaltenen Diagramm das Gleichgewichtsdiagramm für das System Fe-O-H, indem die freien Energien des Wasserdampfes — nach der Formel von Lewis und Randall[2]) berechnet — und die freien Energien der Eisenoxyde, wie sie aus dem Kohlenstoffsystem erhalten werden, dazu benutzt wurden. Die gestrichelte Linie in Fig. 10 stellt diese berechneten Werte dar. Mit Ausnahme der Befunde Devilles[3]) liegen die Ergebnisse aller Beobachter über der berechneten Kurve und nur die von Preuner[4]) und Chaudron[5]) schließen sich ihr ziemlich eng an.

1923 erschienen über das heterogene Wasserdampfgleichgewicht über Eisen neuere Untersuchungen von Wöhler und Günther[6]), deren Werte aber mit dem von Eastman für Fe-O-H berechneten Diagramm nicht übereinstimmen, sich jedoch den experimentellen Daten andrer Forscher — Schreiner und Grimnes[7]) — gut anschließen.

Hofmann[8]) wies auf Grund eigener Versuche und Berechnungen nach, daß das von Eastman für das System Fe-O-H berechnete Diagramm unrichtig sein muß, und er fand ferner, daß das aus Fe-O-C von Eastman aus den bisher vorliegenden Versuchsdaten aufgestellte Diagramm in guter Übereinstimmung steht mit den von Wöhler und Günther (l. c.) aus ihren Versuchen für das System Fe-O-H ermittelte, das von Hofmann geringfügig korrigiert wurde (s. Tabelle 16).

Dieser letzte Befund ist, wie nachher in Tab. 15 aus Spalte 4 und 5 zu ersehen ist, nicht richtig. Hofmann bedient sich zu seiner Rechnung der homogenen Dissoziationsgleichgewichte von Kohlensäure der Formel von Bjerrum[9]) und von Wasser-

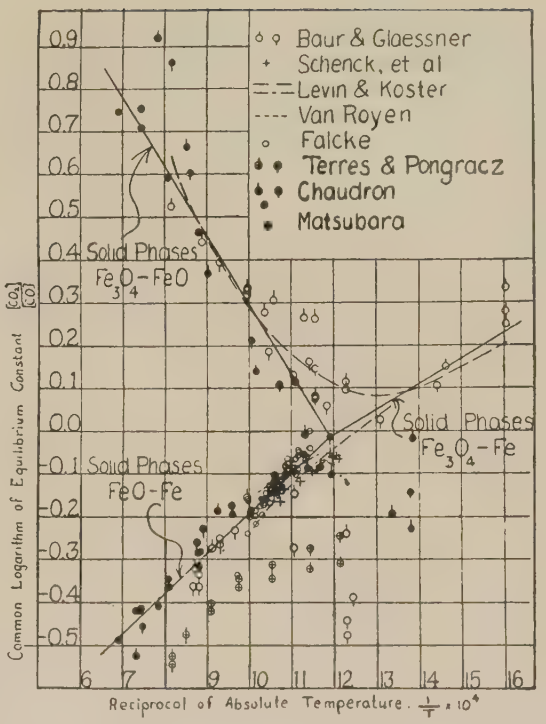

Fig. 6.

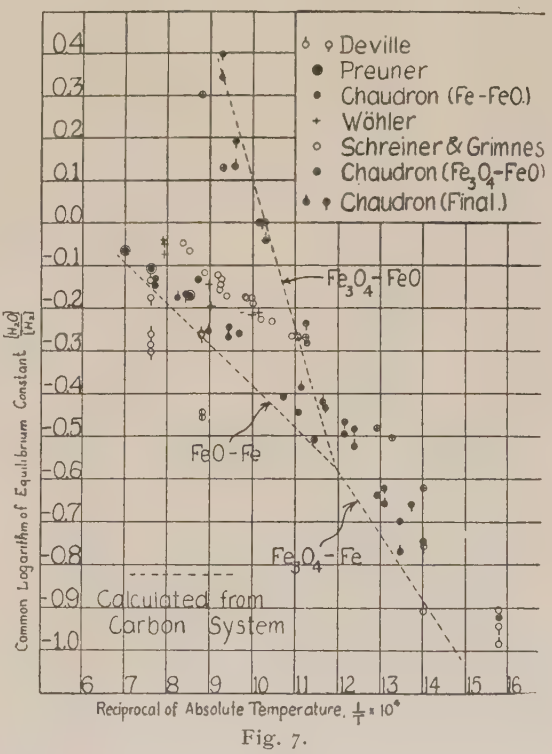

Fig. 7.

dampf der von Siegel[1]). Nun sind die Fehlergrenzen bei Dissoziationsmessungen von CO_2 und H_2O infolge der Kleinheit des Dissoziationsgrades an und für sich groß und die Werte von K_{H_2O}

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. **44**, 975 (1922).
[2]) Journ. Am. Chem. Soc. **36**, 1996 (1914).
[3]) Compt. rend. **70**, 1005 u. 1201 (1870); **71**, 30 (1871); Lieb. Ann. **157**, 71 (1872).
[4]) Ztschr. physikal. Chem. **47**, 385 (1904).
[5]) Compt. rend. **159**, 237 (1914).
[6]) Ztschr. Elektrochem. **29**, 276.
[7]) Ztschr. anorgan. u. allg. Chem. **110**, 311 (1920).
[8]) Dissertation T. H. Breslau, 1924.
[9]) Ztschr. physikal. Chem. **79**, 542 (1912).

[1]) Ztschr. physikal. Chem. **87**, 659 (1914).

und K_{CO_2} werden durch graphische oder rechnerische Extrapolationen, wie sie Hofmann ausführt, nur ungenauer. Wenn er zwischen Rechnung und Experiment Übereinstimmung erhält, so ist es nur zufällig auf die ungenauen extrapolierten Werte der homogenen Wasserdampf- und Kohlensäuregleichgewichte zurückzuführen.

Bei Benutzung der Wassergaskonstanten, die einmal erheblich genauer und zweitens in demselben Temperaturgebiet gemessen werden können, ist die Übereinstimmung sehr mangelhaft (siehe Tabelle 15, Spalte 4 und 5), was auch Eastman and Evans[1]) konstatierten.

Ist $K' = \frac{pH_2O}{pH_2}$ die Konstante für das System Fe-O-H, $K'' = \frac{pCO_2}{pCO}$ diejenige für das andre heterogene Gleichgewicht, so gilt für das Wassergas die folgende Beziehung: $K_{W_g} = \frac{CO \cdot H_2O}{CO_2 \cdot H_2} = \frac{K'p}{K''p}$. Danach kann man K_{W_g} aus K' und K'' ohne weiteres berechnen. Dasselbe gilt hinsichtlich der Bestimmung der Konstanten des Systems Fe-O-H (Fe-O-C) aus K_{W_g} und Fe-O-C (Fe-O-H).

Engels, dem nur die Versuchsdaten von Baur und Glaeßner[1]) einerseits, von Deville und von Preuner andrerseits zur Verfügung standen, fand diese Forderung nicht oder nur unvollkommen bestätigt.

In der folgenden Tabelle 15 sind für verschiedene Temperaturen etliche aus den Teilreaktionen berechnete Konstanten eingetragen (Spalte 4) und den gefundenen Werten der Wassergasgleichgewichtskonstanten (Spalte 5) gegen-

Tabelle 15.

t°	$\lg K'_{p(W)}$ nach Hofmann	$\lg K''_{p(K)}$ nach Eastman	K_{W_g} kombiniert	K_{W_g} gefunden	$\lg K'_{p(W)}$ nach eigener Berechnung	Feste Phasen
1	2	3	4	5	6	7
350	0,0322—1	0,2286	0,064	0,041	0,9186—2	Fe_3O_4/Fe
400	0,2090	0,1581	0,112	0,080	0,0881—1	„
450	0,3613	0,0974	0,184	0,140	0,2274	„
500	0,4938	0,0446	0,281	0,200	0,3446	„
550	0,6103	0,9981—1	0,409	0,290	0,4581	„
600	0,6807—1	0,9471—1	0,54	0,41	0,5371—1	FeO/Fe
650	0,7324	0,8883	0,70	0,50	0,5883	„
700	0,7788	0,8354	0,88	0,63	0,6454	„
750	0,8207	0,7877	1,08	0,78	0,6877	„
800	0,8587	0,7444	1,30	0,93	0,7194	„
850	0,8733	0,7051	1,47	1,09	0,7501	„
900	0,9250	0,6690	1,80	1,29	0,7890	„
950	0,9541	0,6360	2,08	1,44	0,8060	„
1000	0,9793	0,6055	2,37	1,66	0,8255	„
600	0,8010—1	0,6507	0,56	0,41	0,6407—1	Fe_3O_4/FeO
650	0,0020	0,1527	0,71	0,50	0,8527	„
700	0,1820	0,2445	0,87	0,63	0,0545	„
750	0,3450	0,3270	1,04	0,78	0,2270	„
800	0,4923	0,4019	1,23	0,93	0,3769	„
850	0,6230	0,4702	1,42	1,09	0,5152	„
900	0,7520	0,5325	1,66	1,29	0,6525	„
950	0,8623	0,5900	1,87	1,44	0,7600	„
1000	0,9660	0,6428	2,11	1,66	0,8628	„

Tabelle 16.

feste Phasen	$\lg K_p$	nach Wöhler und Günther	nach Eastman	nach Hofmann	nach eigener Berechnung
1	2	3	4	5	6
Fe_3O_4/FeO	$\lg K'_{p(W)} =$	$-\frac{3143}{T} + 3,398$	$-\frac{2900}{T} + 3,15$	$-\frac{3237}{T} + 3,509$	$-\frac{3453}{T} + 3,596$
FeO/Fe	$\lg K'_{p(W)} =$	$-\frac{854}{T} + 0,666$	$-\frac{954}{T} + 0,57$	$-\frac{834}{T} + 0,636$	$-\frac{801}{T} + 0,455$
Fe_3O_4/Fe	$\lg K'_{p(W)} =$	$-\frac{1482}{T} + 1,411$	$-\frac{1500}{T} + 1,43$	$-\frac{1482}{T} + 1,411$	$-\frac{1383}{T} + 1,139$
Fe_3O_4/FeO	$\lg K''_{p(K)} =$	— —	$-\frac{1645}{T} + 1,935$	— —	— —
FeO/Fe	$\lg K''_{p(K)} =$	— —	$+\frac{949}{T} - 1,140$	— —	— —
Fe_3O_4/Fe	$\lg K''_{p(K)} =$	— —	$+\frac{591,4}{T} - 0,720$	— —	— —

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. **46**, 900 (1924).

[1]) Ztschr. physikal. Chem. **43**, 354 (1903).

übergestellt. Zur Berechnung von $\log K'_{p_W}$ und $\log K''_{p_K}$ (Tabelle 15, Spalte 2 und 3) für Fe-O-H bzw. Fe-O-C wurden die in Tabelle 16 verzeichneten Ausdrücke von Hofmann und von Eastman benutzt.

Aus dem Vergleich der Zahlen für K_{W_g} komb. und K_{W_g} gef. ist zu ersehen, daß die ersteren durchweg höher sind, und die mangelnde Übereinstimmung läßt vermuten, daß die zur Berechnung dienenden Ausdrücke nicht den wahren Kurvenverlauf der Konstanten wiedergeben.

Denselben Vergleich stellen Eastman und Evans (l. c.) an, indem sie für FeO/Fe und Fe_3O_4/FeO von 700 bis 1000° für beide Teilgleichgewichte nach den von ihnen aus Versuchsergebnissen aufgestellten Formeln die Konstanten K′ und K″ berechnen und daraus K_{W_g}. Die Ergebnisse sind fast dieselben, wie in Tabelle 15, wie aus Tabelle 17 zu ersehen ist.

Tabelle 17.

Values of Equilibrium Constant, $K = \frac{CO \cdot H_2O}{CO_2 \cdot H_2}$ and Free Energy, Integration Constant, J, for the Water: Gas Reaction.

Temp. t° 1	K_{W_g} aus FeO/Fe 2	K_{W_g} aus Fe_3O_4FeO 3	K_{W_g} durch dir. Messung 4	J aus FeO/Fe 5	J aus Fe_3O_4/FeO 6
700	0,862	0,86	0,581	— 1,32	— 2,32
750	1,062	1,04	0,733	— 1,29	— 1,25
800	1,280	1,24	0,892	— 1,26	— 1,20
850	1,515	1,49	1,062	— 1,24	— 1,21
900	1,775	1,70	1,247	— 1,24	— 1,16
950	2,035	1,93	1,442	— 1,23	— 1,13
1000	2,325	2,19	1,644	— 1,23	— 1,11
			Mittel:	— 1,26	— 1,20

Sie führen dazu etwas folgendes aus: „Falls angenommen werden kann, daß die festen Phasen in dem wirklichen Gleichgewicht für Fe-O-H und Fe-O-C fast identisch im Charakter sind, so müssen die Werte von beiden Teilgleichgewichten verwendet werden können, K_{W_g} zu berechnen.“ Die vorhandene Übereinstimmung beider aus FeO/Fe und FeO/Fe_3O_4 berechneten Wassergaskonstanten und die Konstanz der daraus für das Wassergas bestimmten Integrationskonstanten J läßt sie vermuten, daß die heterogenen Teilgleichgewichte grundsätzlich zuverlässig sind. „We believe that all of the „internal“ evidence now substantiates the fundamental reliability of the equilibrium data in the iron-hydrogen-oxygen and iron-oxygen-carbon systems.“

Indem sie diese Schlußfolgerung ziehen, erhebt sich unmittelbar eine Frage, die das Wassergasgleichgewicht selbst betrifft, da die berechneten Konstanten mit den direkt gemessenen K_{W_g}-Werten nicht übereinstimmen. K_{W_g} in Spalte 4, Tabelle 17 ist mit einer Formel von Lewis und Randall berechnet, die sich auf die Gleichgewichtsdaten von Hahn und Haber und Richardt stützt.

Eastman und Evans setzen in die damit berechneten Werte von K_{W_g} unberechtigtes Mißtrauen: „Ein Überblick über Habers Diskussion der direkten Bestimmung flößt uns kein größeres Vertrauen in sie ein. Er deckt eine Fehlerquelle auf, die Hahns Versuchen bei hohen Temperaturen augenscheinlich anhaftet und die bei allen Temperaturen wirksam sein kann. Habers eigene Arbeit geschah nach einer Methode, mit welcher ein wirklicher Beweis der Erreichung des Gleichgewichts uns sehr schwierig erscheint und welche uns deshalb für eine genaue Bestimmung der Wasserkonstanten nicht geeignet erscheint. . . . Außerdem sind die meisten der Daten, auf die sich die nach der Formel von Lewis und Randall berechneten Werte von K_{W_g} stützen, bei beträchtlich höheren Temperaturen ausgeführt worden, während die Teilgleichgewichte bei relativ niedrigen Temperaturen mit entsprechend größerer Genauigkeit festgestellt sind.“

Angesichts dieser Folgerungen halten sie die aus den Teilgleichgewichten berechneten Werte von K_{W_g} für die richtigen. Sie erklären aber zum Schluß: „Complete justification of this position must of course await a redetermination by a direct method of the water: gas constant. . . . It is hoped that such a determination may soon be undertaken.“

Diese Neubestimmnng im fraglichen Temperaturgebiet liegt nunmehr vor und die Zuverlässigkeit der erhaltenen Werte von K_{W_g} wurde in dieser Arbeit durch Vergleich mit früheren Versuchsergebnissen von Engels sowie durch theoretische Betrachtungen erhärtet. Das homogene Wassergasgleichgewicht läßt sich mit ungleich größerer Genauigkeit feststellen, wie die heterogenen Fe-O-H- und Fe-O-C-Gleichgewichte, was man aus der Streuung der Werte in Fig. 6 und 7 ohne weiteres erkennt.

Nimmt man die von Eastman für das System Fe-O-C (Tabelle 16) aufgestellten Formeln für $\lg K''_{p(K)}$ als richtig an, so lassen sich mit Hilfe der bekannten Wassergaskonstanten die entsprechenden Werte für das System Fe-O-H berechnen, die in Tabelle 15, Spalte 6 eingetragen sind.

Die sich aus diesen Werten ergebenden Ausdrücke für die Gleichgewichtslinien des Systems Fe-O-H sind in Tabelle 16, Spalte 6 verzeichnet.

Aus Fig. 8 erkennt man, daß das damit berechnete Diagramm sich den gefundenen Versuchsdaten im allgemeinen gut anschließt, wenn man die Streuung der Werte berücksichtigt; jedenfalls besser als die Diagramme von Eastman und Hofmann, die die Versuchsdaten von Preuner, Deville und Chaudron unberücksichtigt lassen. Für FeO/Fe stimmt die neu berechnete Gleichgewichtskurve mit den gefundenen Werten weniger gut überein.

Das neu berechnete Diagramm für Fe-O-H beansprucht keine allgemeine Gültigkeit und Zuverlässigkeit, da es ja nur auf der angenommenen Richtigkeit desjenigen für Fe-O-C basiert. Es sollte

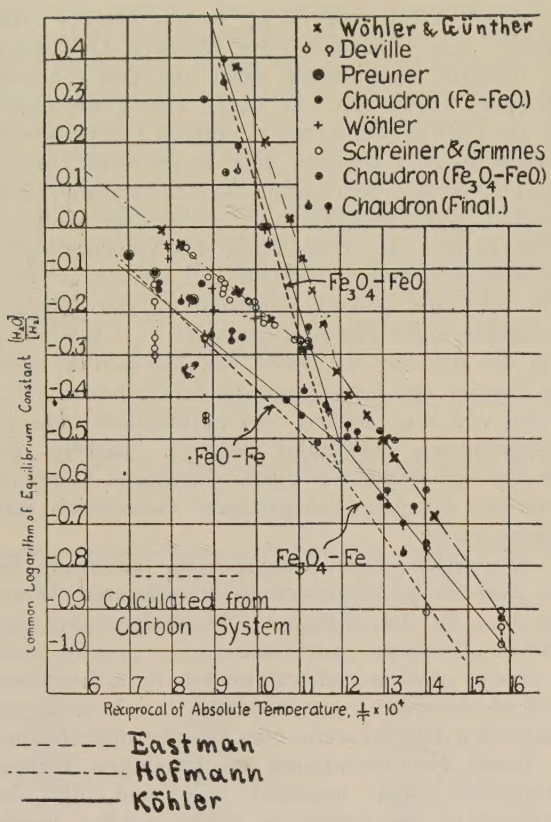

Fig. 8.

hier nur gezeigt werden, wie man mit den Konstanten des Wassergasgleichgewichts, die innerhalb enger Fehlergrenzen richtig sind, das Diagramm eines der heterogenen Teilgleichgewichte berechnen kann, wenn das andere einwandfrei festliegt. Es ist aber beabsichtigt die Werte für die Gleichgewichtslinien für Fe-O-H mit Fe_3O_4/Fe als festen Phasen auf theoretischem Wege zu ermitteln, um dadurch eine Entscheidung zu versuchen, welchen von den beiden bisher ermittelten Diagrammen die größte Wahrscheinlichkeit zukommt.

Beispiel für die Anwendung der Gleichgewichtskonstanten.

Aus der Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten und ihrer Temperaturfunktion ergeben sich für den katalytischen Wassergasprozeß folgende beiden Schlüsse:

Einmal stellt sich das Verfahren um so günstiger für die Wasserstoffbildung, bei je niedrigerer Temperatur es ausgeführt werden kann, zum anderen ist für die Rentabilität des technischen Prozesses die Größe des chemischen Umsatzes in der Zeiteinheit bei gegebenem Umfang der Apparatur von größter Wichtigkeit. Beides ist nur zu erreichen durch einen äußerst aktiven Katalysator, der wieder speziell für diese Umsetzung geeignet sein muß. Hierfür kommt auch für technische Zwecke nur ein Katalysator der Eisengruppe in Frage; jedoch scheidet Nickel aus, da dieses Metall hauptsächlich die Methanbildung fördert. Am zweckmäßigsten erweist sich Eisen- oder Kobaltoxyd, deren Wirksamkeit durch Aktivatoren gesteigert werden kann.

Steht ein technisches Wassergas mit 40 % CO, 4 % CO_2, 50 % H_2 und 6 % N_2 zur Verfügung und soll das Kohlenoxyd bis auf etwa 2 % im trockenen Endgas zur Wasserstoffdarstellung ausgenutzt werden, so gibt uns die jeweilige Gleichgewichtskonstante K_{Wg} ein einfaches Mittel an die Hand, bei gegebener Umsetzungstemperatur die zuzusetzende Menge Wasserdampf zu berechnen. Für $t = 500^0$ erhält man folgendes Ergebnis:

$$K_{500} = \frac{CO \cdot H_2O}{CO_2 \cdot H_2} = \frac{3 \cdot x}{(4 + 37) \cdot (50 + 37)}$$

$$= 0{,}20;\ x = 237{,}8 \text{ Teile Wasserdampf}$$

Zu addieren sind noch 37 Teile Wasserdampf, die im Endgas als neugebildeter Wasserstoff in Erscheinung treten. Insgesamt hätten somit 100 Volumina Anfangsgas, 275 Volumina Wasserdampf zugesetzt werden müssen, um den gewünschten Grad der Umsetzung zu erreichen.

Das feuchte Endgas hätte folgende Zusammensetzung: 3 Vol. CO, 238 Vol. H_2O-Dpf., 41 Teile CO_2, 87 Vol. H_2, 6 Vol. N_2, im trockenen Endgas in %: 2,2 % CO, 4,3 % N_2, 30,0 % CO_2, 63,5 % H_2.

Zusammenfassung.

Die Wassergasreaktion $CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 10090$ cal wurde erneut untersucht, und zwar im Temperaturbereich 300 bis 1000°, und dabei die Konstanten des Massenwirkungsgesetzes für die Reaktion von beiden Seiten experimentell festgelegt.

Als Reaktionsbeschleuniger diente eine Kontaktsubstanz, die — auf Metall bezogen — aus 94 % Kobalt, 5 % Aluminium, 1 % Kalium bestand und sich als sehr wirksam erwies.

Von Kohlendioxyd-Wasserstoff ausgehend wurde damit bis 355° herab vollständige Gleichgewichtseinstellung erreicht, während sie bei 295° nur noch annähernd gelang.

Bei den Versuchen mit Kohlenoxyd-Wasserdampf als Ausgangsgas mußte unterhalb 500° der Kobalt-Katalysator durch einen vorwiegend aus Eisen (94 % Fe, 5 % Al, 1 % K) bestehenden ersetzt werden, um Nebenreaktionen (Methanbildung) zu verhindern. Das Gleichgewicht konnte damit bis etwa 400° herab erreicht werden, bei 365° nicht mehr vollständig. Bei 310° traten höhere Kohlenwasserstoffe auf.

Oberhalb 400° stellt sich das Gleichgewicht so gut ein, daß die von beiden Seiten der Reaktionsgleichung bestimmten Konstanten fast genau zusammenfallen.

Die aus den Versuchsdaten berechneten Gleichgewichtskonstanten stimmen mit denen von Engels recht gut überein.

Der Fixpunkt für die Aufstellung der Reaktionsisochore und zur Berechnung der Integrations-

konstanten J wurde neu bestimmt und zu 1,61 gefunden. Der bisher allgemein benutzte, auf den Durchschnittswerten der Hahnschen Zahlen beruhende Fixpunkt 1,57 ist etwas zu niedrig.

Es wurde ein neuer Ausdruck für die Reaktionsisochore berechnet mit dem neu bestimmten Fixpunkt $K_{986} = 1{,}61$, den spezifischen Wärmen von Eucken und einem korrigierten W_0-Wert (9500 cal).

Die damit berechnete Kurve deckt sich mit der aus den Versuchsdaten zu erwartenden (Fig. 6 und 7).

Ein Vergleich der aus den Gleichgewichtskonstanten sich berechnenden Integrationskonstanten J mit der Summe der chemischen Konstanten der Dampfdruckformel ergibt unter Benutzung des Wertes für $i_{H_2} = 3{,}685$ (aus der Dampfdruckformel abgeleitet) eine fast vollkommene Übereinstimmung, indem $J_{beob.} = \Sigma i$ wird. Mit dem von Fried korrigierten Wert für $i_{H_2} = 3{,}385$ ist die Übereinstimmung weniger gut.

Durch Kombination der Integrationskonstanten der beiden homogenen Teilreaktionen der Wasserdampf- und Kohlensäurebildung wird für J_{Wg} ein Wert gefunden ($+ 0{,}82 \pm 0{,}12$), der dem experimentell ermittelten Wert sehr nahe kommt ($+ 0{,}885$ bzw. $+ 0{,}84 \pm 0{,}04$ mit $W_{0\,korr.} = 9500$ cal).

Berechnet man aus der Kombination der heterogenen Wasserdampf- und Kohlensäuregleichgewichte mit den Ausdrücken von Hofmann bzw. Eastman die Wassergaskonstanten, so zeigen diese Werte keine Übereinstimmung mit den direkt experimentell gefundenen.

Berechnet man umgekehrt aus den gefundenen Wassergaswerten das Diagramm für das System Fe-O-H, indem dabei das heterogene Gleichgewicht Fe-O-C von Eastman als richtig angenommen wird, so ergibt sich ein Kurvenverlauf, der sich den experimentellen Werten gut anschließt, mit Ausnahme der Gleichgewichtsdaten über FeO/Fe.

Ein Beispiel zeigt die Bedeutung der Kenntnis der Massenwirkungskonstanten für technische Prozesse.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. B. Neumann, Direktor des Chemisch-Technologischen Institutes der Technischen Hochschule Breslau, für die Anregung zu dieser Arbeit und seine wertvolle Unterstützung bei der Ausführung derselben auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich wurde am 28. Februar 1900 als Sohn des Gutsbesitzers Gustav Köhler und seiner Ehefrau Lydia, geb. Mittmann in Michelsdorf, Kreis Schweidnitz geboren.

Von Ostern 1911 ab besuchte ich die Oberrealschule zu Schweidnitz, wo ich im Februar 1920 die Reifeprüfung bestand. Nach halbjähriger praktischer Tätigkeit in Metallhütten und anderen industriellen Betrieben in Oberschlesien, widmete ich mich ab Wintersemester 1920/21 dem Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Breslau und legte im Sommersemester 1923 das Diplom-Vorexamen und im Mai 1925 das Diplom-Hauptexamen ab.

Vom 1. Oktober 1925 bis zum 15. April 1928 war ich außerplanmäßiger Assistent am Chemisch-Technologischen Institut der Technischen Hochschule Breslau, und bin seitdem bei der „Glanzfäden-Akt.-Ges. Berlin“ in Petersdorf, im Riesengebirge als chemischer Betriebsassistent angestellt.

Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig.